

ORSAY
Série A, n°
N° d'ordre :

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
CNRS sous le n° AO 2340

354

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le grade DE DOCTEUR ès-Sciences

PAR

DWORKIN Ary

1^{re} THESE. — "Etude par calorimétrie de solides moléculaires à basse température : propriétés thermodynamiques et radiopolymérisation".

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1968

devant la Commission d'examen

MM.

DODE

Président.

CHAMPETIER
MAGAT

Examineurs.

ORSAY
Série A, n°
N° d'ordre :

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
CNRS sous le n° AO 2340

354

THÈSES

PRESENTEES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS**

POUR OBTENIR

Le grade **DE DOCTEUR ès-Sciences**

PAR

DWORKIN Ary

1^{re} THESE. — "Etude par calorimétrie de solides moléculaires à basse température : propriétés thermodynamiques et radiopolymérisation".

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM.

DODE

Président.

CHAMPETIER
MAGAT

{ Examineurs.

Ce travail a été effectué pour l'essentiel au Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements dirigé par Monsieur le Professeur M. MAGAT et en partie à l'Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.

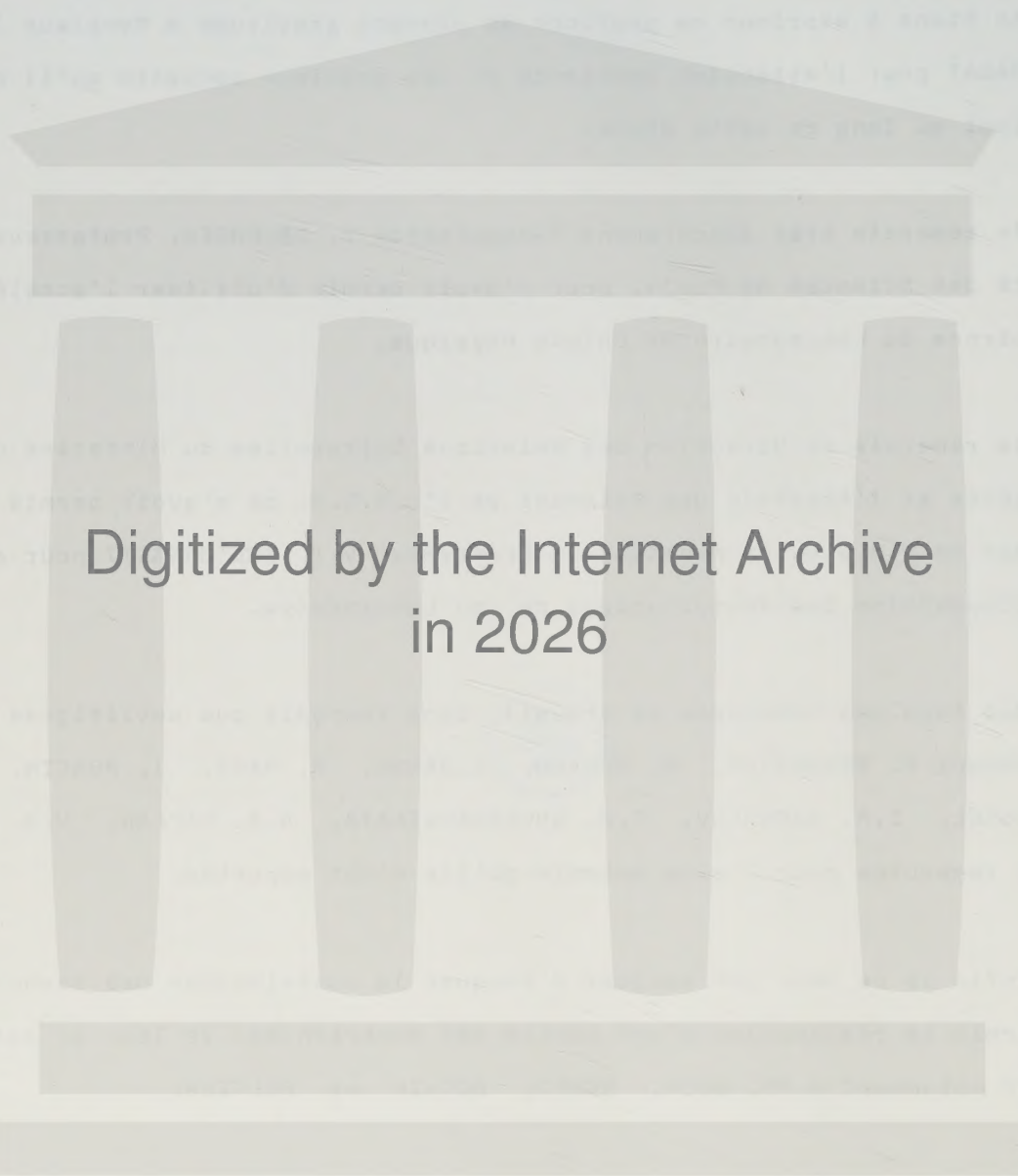
Je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude à Monsieur le Professeur MAGAT pour l'attention constante et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette étude.

Je remercie très sincèrement Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour m'avoir permis d'utiliser l'accélérateur d'électrons du Laboratoire de Chimie Physique.

Je remercie la Direction des Relations Culturelles du Ministère des Affaires Etrangères et l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. de m'avoir permis de faire un stage en U.R.S.S. et Monsieur le Professeur V.I. GOL'DANSKII pour avoir mis à ma disposition les installations de son Laboratoire.

Que tous mes camarades de travail, tant français que soviétiques et particulièrement R. BENSASSON, M. BODARD, J. DANON, R. MARX, J. RONCIN, D. ROUSSEL, M. ROUSSEL, I.M. BARKALOV, I.G. GOUSSAKOVSKAIA, A.I. KAPLAN, V.I. RAPOPORT, soient remerciés pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Enfin je ne veux pas manquer d'évoquer la contribution des techniciens qui ont permis la réalisation d'une partie des expériences. Je leur en sais gré à tous et notamment à MM. BECK, BOHET, BOIVIN et PELTIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549932_0032

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des réactions en phase solide de corps organiques est un domaine relativement récent de la chimie physique, qui s'est développé dès qu'ont été mis à la disposition des expérimentateurs un certain nombre d'outils permettant de créer des espèces réactives (sources puissantes de rayonnement γ) et de les étudier commodément (spectroscopes de résonance paramagnétique électronique en particulier).

Les recherches faites depuis une quinzaine d'années ont provoqué la révision d'un certain nombre de points de vue sur les réactions à basse température: à la suite des travaux de Lewis et Lipkin (1942), on pensait généralement que ces réactions n'intéressaient que de petites molécules capables de diffuser librement dans le solide. La série de travaux entreprise par Broida et son équipe du NBS (1956 et suiv.) et la découverte des radiopolymérisations en phase solide (Schmitz et Lawton 1951 - Mesrobian 1954) allaient montrer qu'il n'en était rien, et que toute une gamme de réactions chimiques étaient possibles dans les phases solides organiques, même à des températures voisines de 4°K.

Dans une réaction en phase solide, le produit formé à partir du réactif va rester dans le réseau cristallin de ce dernier et y constituer d'abord le noyau d'une phase nouvelle: il y aura donc des modifications très profondes du champ cristallin aux alentours du lieu de la première réaction. Ce lieu sera souvent une place privilégiée (lacune, interstitiel, joint de grain, etc...) qui pourra être ou ne pas être en équilibre thermodynamique avec le réseau de départ. Pour croître, chaque noyau doit atteindre une taille critique, qui n'est pas seulement contrôlée par la variation d'énergie libre de la réaction, mais encore par d'autres facteurs tels que l'énergie libre interfaciale, ou l'énergie de tension provenant de l'incorporation d'une phase dans une autre, les paramètres cristallins de ces deux phases pouvant être différents.

La nucléation est suivie par la croissance de la nouvelle phase, ce qui nécessite souvent un transport de matière à l'interface de la réaction. Ce mécanisme de diffusion est relativement aisé pour des atomes métalliques, des petits ions ou de l'hydrogène. Il ne l'est plus pour des anions du type CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} . Pour des molécules organiques, généralement plus volumineuses et plus complexes, il le sera encore moins: ainsi des radicaux de glycine (Ghosh 1959) persistent pendant des mois dans l'orientation qu'ils ont acquise au moment de leur formation.

L'énergie d'activation d'auto-diffusion des solides organiques varie beaucoup avec la nature de ces composés (Hood 1966). Elle est beaucoup plus basse dans les corps présentant la possibilité de réorientations de leurs molécules autour des positions d'équilibre du réseau. On peut mettre en évidence ces réorientations par diverses méthodes expérimentales : résonance magnétique nucléaire, mesures des constantes diélectriques, calorimétrie ...

Si plusieurs phases solides sont successivement possibles dans un même composé, on constate une augmentation de la diffusion au moment des changements de phase, ce qui se traduit par une vitesse de réaction élevée (Szwarc 1962).

La calorimétrie adiabatique est un moyen puissant, qui était un peu tombé dans l'oubli, pour atteindre les propriétés de la phase solide. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir chiffrer un certain nombre de paramètres dont, entre autres, les enthalpies et les entropies associées aux transitions de phase.

D'autre part elle permet, dans certaines conditions, de mettre en évidence les réactions elles-mêmes, si celles-ci sont accompagnées par un effet thermique : on aura un effet décelable pour un avancement de la réaction correspondant à une conversion de $10^{-2}\%$ du réactif.

Dans ce travail, nous avons utilisé ces deux possibilités pour étudier quelques réactions de radiopolymérisation en phase solide à basse température concernant soit un monomère pur, soit des mélanges de monomère et de composés formant un verre. Pour pouvoir séparer le polymère, on est obligé de faire fondre le monomère irradié, ce qui peut introduire des effets parasites. Aussi un des buts de notre étude est de séparer ce qui a lieu pendant l'irradiation de ce qui a lieu au cours du réchauffement.

Dans une première partie, nous verrons l'aspect thermodynamique des renseignements fournis par la calorimétrie : après un exposé sommaire de la théorie des chaleurs spécifiques et des transitions de phase dans les solides, nous décrirons brièvement l'appareillage utilisé. Nous examinerons ensuite les conclusions que l'on peut tirer d'une étude de la chaleur spécifique de l'acrylonitrile et de quelques verres. Ayant eu besoin des valeurs de la chaleur spécifique du polyacrylonitrile pour calculer sa chaleur de polymérisation à basse température, nous avons été amenés à étudier ce polymère.

Dans la deuxième partie, nous montrerons d'abord, l'influence des propriétés de la phase solide sur la polymérisabilité en général, que nous étendrons aux systèmes examinés. Nous étudierons ensuite directement leurs réactions au cours de l'irradiation à basse température et au cours du réchauffement.

- 0 -

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

CHALEUR SPECIFIQUE DES SOLIDES - TRANSITIONS DE PHASE

I.- Chaleur spécifique des solides

1) Chaleur spécifique et vibrations des atomes dans un réseau

On sait qu'un ensemble de N atomes dont les interactions peuvent être représentées par la loi de Hooke, se comporte mécaniquement comme un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants et que l'énergie moyenne d'un tel ensemble est égale à la somme des énergies moyennes de $3N$ oscillateurs individuels.

Si, d'autre part, l'énergie de chaque oscillateur est distribuée selon la loi de Boltzmann sur ses différents niveaux quantifiés, on peut écrire :

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \quad \text{où } h = \text{constante de Planck}$$

$\nu_i = \text{fréquence d'oscillateur du niveau } i$

Si la distribution des fréquences peut être représentée par une fonction intégrable, cette somme peut être remplacée par une intégrale (Seitz 1949)

$$\bar{E} = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} g(\nu) d\nu \quad \text{où } g(\nu) d\nu \text{ est le nombre d'oscillateurs}$$

dans l'intervalle de fréquence ν et $\nu+d\nu$ et ν_m leur fréquence maximum

$$g(\nu) \text{ doit satisfaire à l'équation } \int_0^{\nu_m} g(\nu) d\nu = 3N$$

La chaleur spécifique à volume constant C_V est égale à la dérivée de l'énergie totale par rapport à la température. On aura donc :

$$(1) \quad C_V = \sum_{i=1}^{3N} k \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2} \quad \text{ou} \quad C_V = \int_0^{\nu_m} k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} g(\nu) d\nu$$

Sans rien préjuger de la fonction $g(\nu)d\nu$, cette expression permet de montrer que $C_V \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$ et que $C_V \rightarrow 3R$ quand $T \rightarrow \infty$, pour un solide monoatomique : cette dernière relation constitue la loi classique de Dulong et Petit.

Le problème est de calculer cette fonction $g(\nu)$ appelée aussi : distribution

des fréquences. Pour le résoudre on s'est donné des modèles simples (réseau mono atomique unidimensionnel simple ou avec base) pour lesquels on peut donner des solutions exactes en posant des conditions aux limites cycliques. (De Launay 1956 - Blackman 1955).

Dans le cas tridimensionnel, la distribution des fréquences se calcule le plus souvent numériquement. Nous donnons sur la figure I-1 (a) un exemple de $g(\nu)$ pour le tungstène.

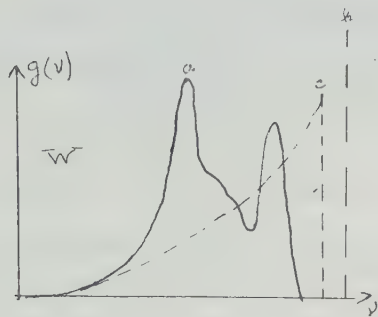


Figure I-1 : W
(Liebfried 1955)

Notons également que l'expérience permet d'atteindre dans certains cas (diffraction des rayons X ou mieux, des neutrons) la distribution des fréquences. D'autre part la mesure des constantes élastiques et de la vitesse du son dans les solides permet également le calcul de $g(\nu)$. Les valeurs de C_V obtenues pour des distributions du type I-1 (a) sont généralement en bon accord avec l'expérience surtout à haute température. D'après Blackman (1956), ceci tient surtout au fait que la fonction C_V est peu sensible à la forme exacte de $g(\nu)$; aussi est-il très difficile de retrouver à partir de C_V la forme de la distribution des fréquences.

2) Approximations de la distribution des fréquences

a) Approximation d'Einstein

Ce fut la première en date : Einstein supposa que $g(\nu)$ était une fonction δ tous les oscillateurs vibrant à une même fréquence ν_E (Fig. I-1 (b)). L'équation (1) devient :

$$C_V = 3 R \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{\frac{h\nu_E}{kT}}{\left(\frac{h\nu_E}{kT} - 1 \right)^2}$$

Cette fonction décroît trop vite pour représenter correctement C_V aux basses températures en utilisant une seule fréquence ν_E . Comme nous le verrons par la suite, elle est employée dans le calcul de la contribution intramoléculaire à la chaleur spécifique d'un solide polyatomique.

b) Approximation de Debye

Debye traita le cristal comme un milieu continu, élastique et non dispersif auquel il imposa un certain nombre de conditions aux limites : nombre de

fréquences limité à $3N$, ce qui introduit une fréquence maximum ν_D , et existence de noeuds aux extrémités du cristal, ce qui conduit à des vitesses de propagation différentes pour les ondes transversales et longitudinales.

Dans ces conditions $g(\nu)$ est un fragment de parabole limité à ν_D vers les hautes fréquences (Fig. I-1 (c)).

$$\text{Il s'ensuit } C_V = 9 R \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^4}{\left(\frac{h\nu}{kT} - 1 \right)^2} d\left(\frac{h\nu}{kT} \right) = 3 R \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\theta_D}{T}$$

On pose souvent $\frac{h\nu_D}{k} = \theta_D$ qui est la température de Debye. A basse température, on montre que $C_V = \left(\frac{12\pi^4}{5} \right) R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$, $C_V \propto T^3$



Fig. I-2
(Blackman 1955)

Si à partir des valeurs expérimentales de C_V on calcule les valeurs de θ_D correspondants en fonction de la température, on obtient au lieu d'une droite $\theta_D = \text{cte}$ une courbe présentant minima et maxima. (Fig. I-2). Ces "accidents" ne sont pas dûs à des écarts à la loi de Debye, leur présence est due aux approximations faites dans le calcul de $g(\nu)$.

Ils correspondent à l'écart positif ou négatif à une fréquence donnée entre la valeur vraie et la valeur donnée dans l'approximation de Debye (cf fig. I-1). Il ne faut donc pas attribuer à θ_D une signification autre que de permettre une approximation facile des propriétés thermodynamiques d'un solide, car il existe des tables de $\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$. D'autre part, θ_D peut être évalué indépendamment par une mesure de la vitesse du son ou par la diffraction des neutrons. Dans ce cas θ_D est un moyen commode de comparaison de propriétés différentes.

3) Chaleur spécifique des cristaux polyatomiques

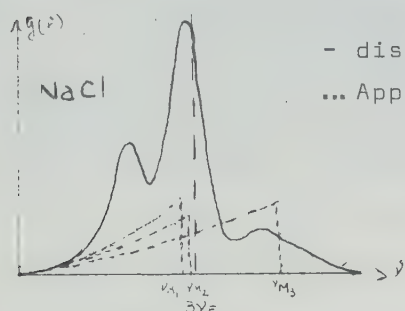
a) Cristaux isotropes

Les solides polyatomiques isotropes peuvent être décrits par les approximations de Debye ou d'Einstein : les fonctions qui donnent C_V sont alors multipliées par le nombre d'atomes n de la molécule.

b) Cristaux ioniques anisotropes

Lorsque la molécule peut être considérée comme une superposition de masses ponctuelles, ce qui est le cas de certains solides ioniques, on peut approcher la

distribution des fréquences en considérant qu'elle correspond à la somme de $3(n-1)$ degrés de liberté intramoléculaires (modes internes) et de 3 degrés de liberté intermoléculaires (modes externes). Aux degrés de liberté intramoléculaires, on fait correspondre $3(n-1)$ fonctions d'Einstein et aux degrés de liberté intermoléculaires, qui sont les homologues des degrés de translation du gaz, on fait correspondre 3 fonctions de Debye pour des fréquences ν_M différentes et censées correspondre à la différence de vitesse de propagation des ondes acoustiques



- distribution réelle fait on ajuste les fonctions de manière à rendre compte au mieux des résultats expérimentaux : l'accord est généralement possible dans un grand domaine de températures (Blackman 1955 - Seitz 1949).

Fig. I-3

c) Cristaux moléculaires

La séparation en modes internes et externes est beaucoup plus justifiée dans le cas des solides moléculaires. Alors que dans les solides ioniques les énergies intramoléculaires et intermoléculaires sont en première approximation de même nature et de même ordre de grandeur, il n'en est plus de même dans ces cristaux : en effet les énergies intermoléculaires sont en première approximation proportionnelles à $\frac{A}{r^6}$, r étant la distance entre les centres de gravité, et sont beaucoup plus faibles que les énergies intramoléculaires.

De plus, les molécules ne peuvent pas être considérées comme des masses ponctuelles : aux 3 modes externes de translation, viennent s'ajouter 2 ou 3 modes externes d'oscillations angulaires (librations) autour de 2 ou 3 axes selon que la molécule est linéaire ou non. C'est dans cet esprit que Lord et coll. (1938) ont proposé de représenter la chaleur spécifique des cristaux moléculaires : aux 3 degrés de liberté de translation correspondent 3 fonctions de Debye identiques et Lord (1938) a proposé de représenter les librations par 2 ou 3 autres fonctions de Debye selon que la molécule est linéaire ou non. On a montré par la suite qu'en première approximation, l'énergie potentielle du rotateur gêné était identique à celle de l'oscillateur libre (Darmon 1967). Lord a estimé, d'autre part, que l'erreur commise en prenant une même température caractéristique pour les 6 fonctions n'était pas très grande. Les 3 $(n-2)$ degrés de liberté intramoléculaires sont représentés par des fonctions d'Einstein pour chacune des vibrations fondamentales de la molécule.

Si l'on considère que les fréquences de libration forment un spectre conti-

nu, l'approximation de Lord n'est proche de la réalité, que si la fréquence de coupure est élevée, ainsi qu'on peut le constater en comparant la distribution calculée par Brot (1964) à celle d'une fonction de Debye. Par contre il n'y aurait rien de surprenant à trouver un accord en ajustant non pas sur une fonction moyenne mais sur 3, correspondant aux pics de la distribution de Brot.

On admet cependant que les fréquences de libration constituent un spectre discret situé vers les basses fréquences (entre 20 et 100 cm^{-1}) qui contribuera donc de façon appréciable à C_V des 10 à 20°K. On a effectivement observé ces fréquences dans de nombreux cas. La comparaison avec les résultats expérimentaux est délicate : en effet on connaît mal les coefficients de dilatation α et de compressibilité β nécessaires au calcul de C_V à l'aide de l'expression

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\beta} VT$$

A basse température, Nernst et Lindemann ont montré que $C_p - C_V = C_V^2 \times 0,0214 \times \frac{T}{T_{tr}}$

T_{tr} étant la température du point triple.

Lord (1938) utilise cette expression dans une forme empirique $C_p - C_V = aTC_V^2$ dans tout le domaine de température étudié et choisit la constante a pour rendre compte des résultats expérimentaux à basse température.

Cette procédure est assez contestable, mais elle permet de bien représenter la chaleur spécifique, car dans le coefficient de $C_p - C_V$ se retrouvent toutes les erreurs et approximations faites. Employée avec précaution cette méthode permet de comparer le comportement de substances voisines. Récemment, elle a permis à Wulff (1963) et Simpson (1967) de retrouver les barrières s'opposant à la rotation de groupes méthyl dans un grand nombre de molécules, avec une précision meilleure que dans la méthode classique qui compare les entropies à 298°K obtenues par voie calorimétrique et spectroscopique (Pitzer 1942).

Cruickshank (1958) évite les erreurs dues au calcul de $C_p - C_V$ en considérant la fonction entropie. Il déduit la température de Debye pour les translations de la molécule des facteurs d'agitation thermique des molécules, tels qu'ils se manifestent dans les spectres de rayons X. Il tient compte dans son calcul de la variation de Θ_D avec la température, et fait de même avec les fréquences de libration tirées du spectre Raman. Les résultats sont en assez bon accord avec l'expérience mais il existe également une part d'arbitraire dans l'évaluation du déplacement des fréquences, dû essentiellement au manque de données

expérimentales.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le cas des cristaux. Or il existe d'autres solides pour lesquels la notion de cristal n'a un sens que dans des domaines de petites dimensions : à partir d'une molécule de base, il existe un ordre à courte distance et un désordre à grande distance.

4) Chaleur spécifique des verres

Les verres sont des solides amorphes dont les propriétés mécaniques sont voisines de celles des solides cristallins et dont l'arrangement moléculaire est comparable à celui des liquides où on ne rencontre pas d'ordre à grande distance.

Structuralement ils peuvent être assimilés à des domaines plus ordonnés reliés par des domaines moins ordonnés (Stevens [1964]). Les réseaux que l'on y rencontre sont donc très perturbés. Comme les verres sont généralement obtenus en refroidissant rapidement un liquide, ils ont été longtemps considérés comme des liquides surfondus et c'est Simon qui mit en évidence le fait qu'ils ne sont pas en équilibre thermodynamique, même métastable. La vitrification se produit quand la vitesse de réarrangement des configurations moléculaires devient inférieure à la vitesse de variation des contraintes extérieures, et dépend donc de cette vitesse. Si on maintient le verre à une température inférieure à la température de vitrification, sa configuration évolue vers l'équilibre métastable compatible avec P et T , mais à une vitesse très faible.

Les propriétés thermodynamiques rendent compte de cette description :

- il existe une entropie résiduelle au zéro absolu.
- l'énergie thermique se répartit non seulement sur ces degrés de liberté de translation et de rotation, mais également sur des degrés de liberté de configuration.

C'est cette dernière variable qu'a considérée Anderson [1964] dans son modèle de verre unidimensionnel. La figure I-4 montre les conséquences d'un tel modèle

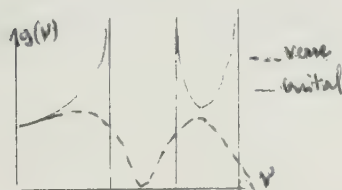


Fig. I-4

le sur $g(v)$ par rapport au $g(v)$ du cristal correspondant. Ce modèle permet de prédire : 1) une θ_D apparente plus faible pour le verre que pour le cristal ($v_{DV} > v_{DC}$) 2) une chaleur spécifique légèrement supérieure à celle du cristal, non seulement à cause de θ_D mais encore parce que la densité des basses fréquences est plus forte

dans le cas du verre. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi.

5) Chaleur spécifique des polymères

On peut considérer qu'un polymère est cristallin lorsque toutes ses chaînes sont parallèles à une même direction. En pratique ceci ne sera observé que pour un certain nombre de chaînons appartenant à des molécules voisines. C'est pour-quoi on a habituellement des régions cristallines liées par des régions amorphes. L'histoire thermique de l'échantillon a une grosse influence sur sa cristallinité, de même que sa composition chimique propre.

Le modèle de polymère qui a été élaboré par Stockmayer et Hecht (SH 1953) pour calculer une distribution de fréquences, considère que les oscillateurs de base ne sont plus des atomes ou des molécules séparés dans l'espace, mais les groupes tels $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CF}_2-$ qui forment l'ossature du polymère. Les forces unissant ces groupes sont des forces intramoléculaires α provoquant le pliage ou l'étirement de la chaîne et des forces intermoléculaires β de type Van der Waals qui assurent la cohésion du solide. Après avoir donné des valeurs convenables aux constantes de force qui résultent du modèle ($\alpha \gg \beta$) supposé former un réseau tétragonal, SH ont pu calculer $g(\nu)$ en fonction d'une fréquence maximale ν_m qui dépend de la masse des oscillateurs et de la valeur absolue de α .

Dans ces conditions C_v s'exprime en fonction de deux rapports où interviennent le nombre N d'oscillateurs par gramme et la fréquence ν_m . La comparaison avec les valeurs de C_p a pu être faite grâce à un procédé imaginé par Starkweather (1960) : elle montre que le modèle est réaliste entre 20 et 150°K environ.

Genensky et Newell (1957) ont tenté de donner une solution analytique au calcul de $g(\nu)$ en donnant au rapport α/β du modèle SH une valeur estimée être caractéristique des polymères : cela leur permet de trouver une distribution permettant de prévoir le comportement de C_p en fonction de T . On doit avoir une succession de régions où $C_p \propto T^3$ si $\theta_m \gg T$; $C_p \propto T^{3/2}$ si $\theta_m > T$, $C_p \propto T^{1/2}$ si $\theta_m \leq T$. Cette dernière relation est bien vérifiée pour tous les polymères entre 20 et 150°K (Mélia 1964). Au-delà interviennent des mouvements de réorientation des chaînons les uns par rapport aux autres. Tucker et Reese (1967) ont également trouvé entre 1 et 10°K un domaine où $C_p \propto T^3$ pour le polythène ou le teflon. Ils n'ont cependant pas observé d'intervalle où C_p soit proportionnel à $T^{5/2}$.

Une formule empirique, due à Tarasov (1950) permet de donner un très bon accord avec la C_p observée. Elle est obtenue en superposant deux fonctions de Debye : l'une monodimensionnelle pour θ_1 et l'autre tridimensionnelle avec $\theta_3 \ll \theta_1$. Ceci revient à considérer le cristal de polymère comme un continuum élastique à 1 dimension, le continuum élastique tridimensionnel représentant les interac-

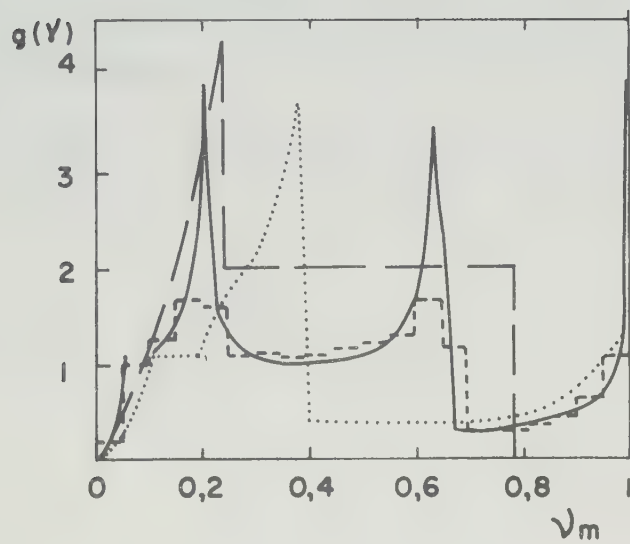


Fig. I - 5

- GENENSKY NEWELL
- - - TARASOV
- - - STOCKMAYER et HECHT
- WUNDERLICH

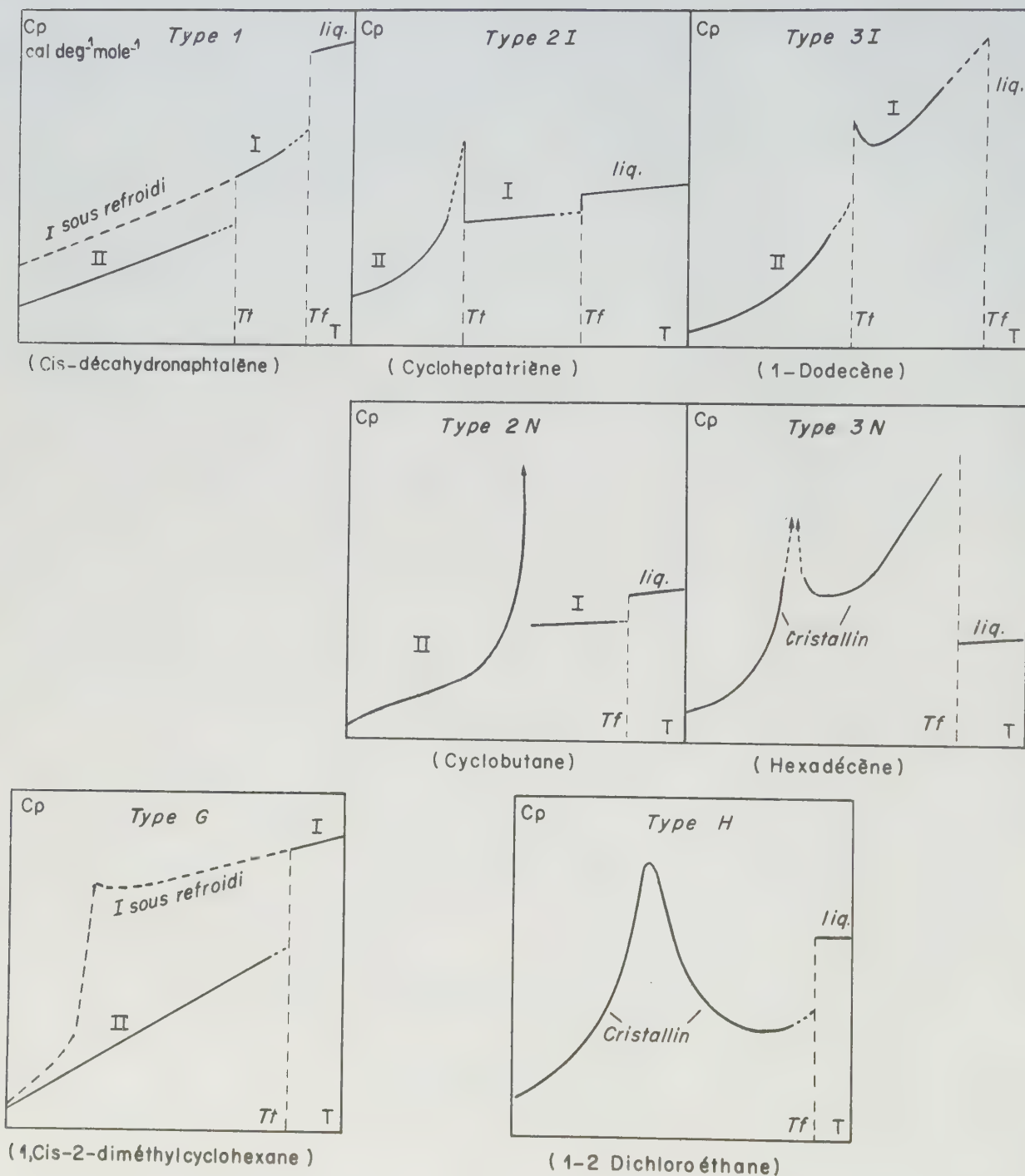


Fig. I. 6 – Classification phénoménologique des transformations de phase

(d'après Mc.Cullough¹⁹⁶¹)

tions entre les chaînes n'étant ajouté que pour les besoins de la cause.

Le passage de C_v à $g(v)$ a été tenté avec succès par Wunderlich (1962) dans le cas du polythène : il a calculé les diverses fréquences actives en IR ou Raman pour les différentes vibrations du groupe CH_2 , et supposé pour les mouvements propres de la chaîne (torsion ou étirement) qu'il existait 2 fréquences acoustiques.

La figure (I-5) montre les distributions $g(v)$ considérées dans le cas du polyéthylène par les différents auteurs.

II.- Transitions de phase

1) Transitions de phase dans les cristaux

La condition générale de stabilité d'un système est d'être dans un état d'énergie libre ~~thermodynamique~~ : $F = E + pV - TS$ minimum.

Pour chaque atome ou molécule on peut envisager plus d'un type d'empilement cristallin. Selon le type des interactions possibles et les distances entre les positions des atomes ou molécules, les différences d'énergie entre ces arrangements seront plus ou moins grandes. Au zéro absolu et sous pression nulle, le système sera dans son état d'énergie minimum. Si la pression augmente, le terme pV devient important et un réseau d'énergie interne élevée mais de volume molaire faible peut devenir stable même à $0^\circ K$.

Ordinairement il y a peu de différences entre les volumes de chaque arrangement et le terme pV sera peu important à pression atmosphérique. L'équilibre entre les différentes formes sera donc déterminé par la variation du terme entropique à l'intérieur de chaque réseau (Ubbelohde 1957) (Staveley 1949). Une entropie additionnelle peut être gagnée s'il y a certaines modifications de la position ou de l'orientation des molécules ou atomes les uns par rapport aux autres. Tel est, par exemple, le cas des alliages : le super réseau constitué par des atomes de même nature est détruit par l'agitation thermique et il apparaît un désordre de position (Bragg 1934). Tel est également le cas des cristaux organiques composés de molécules sphériques ou quasi sphériques très symétriques (cristaux plastiques) : en raison même de cette symétrie ces molécules possèdent, pour une même position dans le réseau, plusieurs orientations discernables correspondant à des minima d'énergie potentielle et se déduisant les uns des autres

par des mouvements autour de leur centre de gravité (Guthrie 1961). Ce modèle reprend les idées de Frenkel (1935) sur le désordre d'orientation dans les cristaux dipolaires. A basse température, les molécules ne possèdent pas l'énergie suffisante pour franchir les barrières de potentiel qui séparent les minima : il y a un ordre parfait, un seul des minima possibles étant alors occupé. Quand la température augmente, quelques molécules passent dans une autre orientation, il en résulte un abaissement de la différence d'énergie et de la barrière de potentiel. Au fur et à mesure que croît la température, ce processus s'accélère pour aboutir au désordre complet, où toutes les orientations discernables possibles sont également probables. Expérimentalement on a observé une augmentation d'entropie ΔS que l'on peut relier au nombre d'orientations de départ N_1 et d'arrivée N_2 par la loi de Boltzmann
$$\Delta S = R \ln \frac{N_2}{N_1} = R \ln W$$

Des considérations de ce type ont permis de rendre compte des transitions de phase observées dans bon nombre de cristaux plastiques, même en l'absence de données structurales.

Lors de la transition de phase, les énergies libres de chaque forme sont égales. Ces énergies libres sont fonction des variables thermodynamiques, par exemple p et T . La forme géométrique de l'intersection des surfaces $F_1(p,T)$ et $F_2(p,T)$ a permis à Ehrenfest en 1933 de classer les transitions en supposant des phases indépendantes dans l'espace : s'il y a intersection selon un angle aigu on a affaire à une transition du premier ordre ; s'il y a confusion des deux surfaces dans un certain intervalle de température ou de pression, la transition est dite de second ordre. En effet, dans le premier cas, les dérivées premières de l'énergie libre $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S$ et $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = V$ seront discontinues. Dans le second cas, on n'observera pas de discontinuité de S et de V , mais une discontinuité des dérivées secondes, en particulier de la chaleur spécifique car $-\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_p$.

Mais Ubbelohde (1957) a montré que si deux phases cristallines de structure différente pouvaient coexister dans un certain domaine de température, les équations d'Ehrenfest devaient être modifiées pour tenir compte de termes dus aux différences de pression interne, ξ et d'énergie de surface η entre les deux formes. Dans ces cas $F = f(T, p, \xi, \eta)$ et l'intersection des surfaces d'énergie libre est beaucoup moins nette que celle prévue par Ehrenfest.

Expérimentalement, on n'observe que rarement le comportement théorique. Ceci est sans doute dû pour une grande part, à la technique même des mesures calorimétriques qui moyennent les propriétés d'échantillons polycristallins, et à la présence d'impuretés qui tantôt favorisent, tantôt retardent les tran-

sitions. La part d'artefact étant difficile à évaluer, Mc Cullough (1961) a proposé de classer phénoménologiquement les différentes transitions, en attendant de les mieux comprendre. La figure (I-6) montre les différentes transitions envisagées.

Les transitions du type ordre-désordre que nous avons envisagées dans les alliages sont expérimentalement des transitions de second ordre. Mais la restriction des transitions ordre-désordre aux seules transitions continues n'est pas possible. On connaît en effet des transitions discontinues (isothermes selon Mc Cullough) où on a pu mettre en évidence l'apparition d'une liberté d'orientation. Ceci peut s'interpréter :

- soit à la manière de Landau (1958) : si le degré d'ordre disparaît brusquement on obtient une transition du premier ordre.

- soit parce que les conditions nécessaires à l'existence de cette liberté d'orientation sont créées lors d'un changement de phase indépendant.

Il est donc nécessaire d'étudier le problème par un grand nombre de méthodes physiques pour arriver à comprendre la nature et le mécanisme d'une transition. Chaque méthode ne montre souvent qu'un aspect des choses : structures pour les rayons X, vitesse et nature des réarrangements pour la RMN, etc... Les mesures calorimétriques fournissent les variations d'enthalpie et d'entropie qui accompagnent les transitions, sauf si celles-ci ne se manifestent que par une variation de la vitesse de réarrangement entre plusieurs minima de potentiel équivalents. Il est donc souvent hasardeux d'inférer un mécanisme des seules mesures thermodynamiques.

2) Transitions de phase dans les verres

a) Transition vitreuse

Lorsqu'on réchauffe un verre on traverse un domaine de température où ses propriétés thermodynamiques redeviennent celles du liquide en équilibre de T et p : c'est la transition vitreuse T_g. Cette transition se définit de façon assez arbitraire, par exemple par la température où $C_p = \frac{C_{pv} + C_{pliq}}{2}$. De plus elle dépend fortement de l'échelle des temps des contraintes extérieures lors de la formation du verre (vitesse de refroidissement par exemple) et lors de la dévitrification (vitesse de réchauffement). Quoiqu'on ait dans ce domaine de température une discontinuité des dérivées secondes de l'énergie libre, il n'est donc pas possible de considérer T_g comme une transition de second ordre au sens d'Ehrenfest.

A T_g on note une augmentation brutale de la chaleur spécifique et même un excès de celle-ci par rapport à la C_p du liquide surfondu. Cet excès marque le retour à l'équilibre des configurations qui n'avait pas pu être réalisé à l'état vitreux : il augmente avec la durée et la température du séjour à $T < T_g$ (Otsubo 1955a- Volkenstein 1961). Ce comportement de C_p est l'analogue de la variation de volume en fonction de T de part et d'autre de T_g (Kovacs 1964).

b) Origine de la transition vitreuse

Paramètre d'ordre

La structure des liquides variant d'une manière continue avec p et T , Davies et Jones (1953) ont posé que leur configuration d'équilibre (stable et métastable) pouvait se caractériser par un paramètre d'ordre $Z(T, p)$ qui restait constant à $T < T_g$: $Z(T_g, p)$. Il en résulte que la différence entre les valeurs des coefficients thermiques du verre et du liquide de part et d'autre de T_g , représente la seule contribution de la variation des configurations. Si l'on opère dans la même échelle de temps pour déterminer ces coefficients, on aura :

$$\frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha} \geq \frac{T_g V_g \Delta\alpha}{\Delta C_p}$$

$\Delta\alpha$ = variation du coefficient de dilatation

$\Delta\beta$ = " " compressibilité

ΔC_p = " de la chaleur spécifique

V_g = volume molaire à T_g

avec une égalité si T_g ne dépend que d'un seul paramètre Z (volume, entropie ou enthalpie). L'expérience a montré qu'on avait affaire à l'inégalité et cependant les théories à un seul paramètre ont permis de rendre compte d'un grand nombre de faits. Il faut donc admettre que la variation d'un de ces paramètres est déterminante. Parmi les paramètres possibles, on a le plus souvent considéré l'excès de volume (Cohen 1959-Turnbull 1961-William Landel Ferry 1955) : le volume libre diminue avec la température jusqu'à une valeur critique où la vitrification intervient si toutefois le liquide n'a pas cristallisé auparavant. On a pu ainsi relier les propriétés de transport du liquide surfondu et sa température de transition vitreuse.

Goldstein (1963) a montré cependant que Z n'était pas l'excès de volume V_{ex} car on devrait avoir $\frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha} = \frac{dT_g}{dP}$. Or on a observé une inégalité. Par contre la vérification expérimentale de l'équation $\frac{T_g V_g \Delta\alpha}{C_p} = \frac{dT_g}{dp}$ indique que $Z = H_{ex}$ ou S_{ex} . Goldstein a montré également qu'il était possible de lier H_{ex} , S_{ex} à V_{ex} .

Ces théories ne permettent pas de résoudre un problème fondamental connu sous le nom de "paradoxe de Kauzmann" (1948) : si on extrapole vers les basses températures les valeurs de V , S , ou F relatives au liquide surfondu, on trouve une température où elles deviennent inférieures aux valeurs du cristal corres-

pendant. Selon Kauzmann ce paradoxe ne serait qu'apparent car il existe une température "pseudo critique" au-dessous de laquelle un liquide métastable ne peut pas exister. Cette hypothèse suppose que la vitrification est toujours possible, même lorsque le temps de refroidissement est infiniment long. Mais l'expérience tendrait à montrer au contraire que le liquide métastable subsiste lorsque la vitesse de refroidissement devient très petite (Oblad 1937 - Otsubo 1955a).

Théorie de Gibbs - Di Marzio (1958 - 1960)

Nous exposerons brièvement les principaux résultats de la théorie de Gibbs - Di Marzio (GM) qui rend compte de tous ces faits. Cette théorie a été élaborée sur l'exemple spécifique de polymères vitrifiables : mais rien n'empêche de l'étendre à d'autres systèmes si l'on se souvient que les verres procèdent de liquides associés dans lesquels existeront des "chaînes" de molécules.

GM supposent qu'à une température donnée chaque macromolécule dispose d'un nombre fini de conformations spatiales distinctes, le passage de l'une à l'autre étant fortement gêné : ceci revient à admettre l'existence de puits de potentiel pour la rotation de chaque segment (molécule dans le cas de liquides associés), la répartition des segments dans ces puits étant en équilibre avec la température. Chaque conformation possède donc une énergie E_i . Les états vibrationnels dans chaque puits ne sont pas considérés : on admet qu'il n'y a pas d'influence des modes externes sur les modes internes.

Les propriétés thermodynamiques du système seront déterminées dès qu'on aura calculé sa fonction de partition, c'est-à-dire réparti le nombre total des conformations possibles entre les n_x macromolécules présentes et n_0 trous, tout en gardant l'énergie totale de l'ensemble en équilibre avec la température. Le nombre des trous n_0 est une fonction du volume de la phase polymérique : il varie également avec la température. GM définissent la configuration comme un état où le système est complètement spécifié (localisation, orientation, conformation des n_x macromolécules) et ils admettent qu'il existe au moins une configuration d'équilibre de la phase amorphe.

Le calcul de la fonction de partition conduit GM à considérer deux domaines de part et d'autre d'une température T_2 : si $T > T_2$ il y a plus d'une configuration possible; si $T < T_2$ il y a moins d'une configuration possible, et la fonction de partition ne correspond plus au système en équilibre ; à $T = T_2$ il y a une configuration possible. Le calcul montre d'autre part qu'à T_2 il y a continuité de l'énergie libre et de ses dérivées premières, en particulier de l'entropie de configuration qui y devient égale à zéro, et discontinuité des dérivées secondes: T_2 a donc les caractéristiques d'une température de transition de second ordre.

Afin de comparer les expressions théoriques et les valeurs expérimentales, GM ont explicité les énergies E_1 de chaque conformation en fonction de deux paramètres qui sont :

$-\Delta\epsilon$: différence d'énergie moyenne entre les minima de deux puits de potentiel voisins,

$-E_0$: paramètre d'interaction entre molécules voisines, proportionnel au nombre de liaisons Van der Waals qu'il est nécessaire de briser pour placer un trou.

Si X représente le nombre de segments par macromolécule et Z le nombre de coordination, l'entropie de configuration quand $T > T_2$ est égale à :

$$S_{>T_2} = k \left(-n_0 \ln \left(\frac{n_{>T_2}}{n_0 + Xn_x} \right) - n_x \ln \left(\frac{Xn_x}{n_{>T_2} + Xn_x} \right) + n_x \ln \left\{ Z(Z-1) \frac{X}{2} \right\} + n_x - Xn_x \right. \\ \left. + n_x(X-3) \left\{ 1 - \left(1 - \frac{b_{>T_2}}{n_x(X-3)} \right) \ln \left(1 - \frac{b_{>T_2}}{n_x(X-3)} \right) \right\} - b_{>T_2} \ln \frac{b_{>T_2}}{n_x(X-3)} + b_{>T_2} \ln(Z-2) \right)$$

où $b_{>T_2}$ est le nombre de liaisons situé dans un puits de potentiel donné et $n_{>T_2}$ le nombre de trous. Ces deux quantités varient avec la température selon :

$$b_{>T_2} = \frac{n_x(X-3)(Z-2)\exp(-\Delta\epsilon/kT)}{1+(Z-2)\exp(-\Delta\epsilon/kT)} \quad \text{et} \quad \ln \frac{n_{>T_2}}{Xn_x + n_{>T_2}} = -\frac{E_0}{kT} - \frac{(X-1)n_x}{n_0 + Xn_x}$$

La variation de l'entropie de configuration avec la température permet de décrire qualitativement ce qui se passe quand on refroidit le système. A haute température $S \gg 0$: il y a donc un grand choix de conformations et les molécules s'adaptent facilement au volume libre disponible. Quand T décroît, il y a moins d'énergie à répartir et deux processus débutent : d'une part le nombre des configurations de basse énergie augmente et d'autre part le volume libre diminue. Le nombre d'arrangements possibles devient de plus en plus réduit et les conditions géométriques de plus en plus strictes. On aboutit à T_2 où il n'est plus possible de changer de configuration : le système reste dans un de ses états de plus basse énergie. Ceci permet de lever le paradoxe de Kauzmann, puisqu'à T_2 l'entropie de configuration est nulle et ne varie plus.

D'autre part, lorsqu'il n'y a plus que quelques configurations disponibles, la barrière d'énergie qui les sépare est très élevée, car le passage de l'une à

l'autre nécessite un changement topologique considérable. La réaction aux contraintes extérieures sera donc très lente et les temps de relaxation augmenteront par quelques ordres de grandeur. Ceci rend difficile la comparaison de T_g et de T_2 , d'autant que celles-là varient avec l'échelle des temps. On pense en général que $T_2 - T_g \approx 50^\circ\text{C}$. Mais si l'échelle des temps est spécifiée, les variations de T_2 en fonction d'un paramètre donné (X , $\Delta\epsilon$, E_o) se traduiront par une variation parallèle de T_g . Ce calcul a été fait par GM qui ont pu prévoir la variation de T_g avec le poids moléculaire.

Cette théorie se rattache en fait aux théories du volume libre. En effet Moacanin (1966) a montré que le volume libre V_o dépendait du rapport $\Delta\epsilon/E_o$; Eisenberg (1966) a établi entre E_o et $\Delta\epsilon$ la relation empirique $\Delta\epsilon = 2E_o = 2,29 \times k \times T_g$: ($k = \text{Const. Boltzmann}$). Si l'on reporte ces valeurs dans la courbe donnée par Moacanin on s'aperçoit qu'à T_2 tous les verres possèdent un volume libre identique.

Nous verrons plus loin comment la théorie de GM a été étendue aux propriétés de transport des liquides surfondus.

3) Transitions de phase dans les polymères

Dans la plupart des polymères on rencontre une transition vitreuse qui se situe habituellement entre 200 et 400°K : sa localisation est liée aux réorientations des segments de la chaîne, ainsi que nous venons de le voir, et dépend donc essentiellement de la "raideur" de la chaîne ($\Delta\epsilon$) et du poids moléculaire.

A $T < T_g$, d'autres mouvements peuvent apparaître, improprement appelés transitions (Boyer 1963). Ils se manifestent lorsqu'on étudie les propriétés liées aux temps de relaxation: permittivités électriques, RMN, propriétés mécaniques dynamiques.

On a pu montrer, dans le cas de polymères présentant des groupements latéraux, que ces mouvements sont très importants même à basse température et qu'ils sont liés aux réorientations de ces groupements. En particulier les groupes Méthyl du polypropylène ou de polyméthyl méthacrylate effectuent des rotations gênées des 30°K (Powles 1962).

La cristallinité du polymère a une très grande influence sur la température d'apparition de ces mouvements: ceux-ci seront d'autant plus probables que le polymère sera moins cristallin.

Au cours de cette étude nous avons eu affaire à un ou plusieurs représentants des solides moléculaires de chaque espèce : cristaux, verres, polymères.

Dans la mesure du possible nous avons cherché à interpréter la variation de C_p avec la température. Ceci nous a amené à rechercher l'origine des transitions de phase observées dans l'acrylonitrile, les facteurs jouant sur la température de transition vitreuse de quelques verres et à donner une explication phénoménologique de la chaleur spécifique des polymères ramifiés.

- 0 -

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I.- Introduction

Nous avons opté pour un calorimètre adiabatique. On sait qu'un tel calorimètre impose certaines exigences.

Il faut que l'énergie fournie soit connue le plus exactement possible ce qui implique la minimisation des échanges d'énergie entre le calorimètre et l'extérieur ou le calcul précis de ces échanges, si on réussit à les maintenir constants au cours de l'expérience. D'autre part il faut mesurer avec le maximum de précision l'élévation de température qui résulte de l'apport d'énergie. Enfin il est nécessaire d'amener l'échantillon à la température d'étude voulue.

Notre choix s'est porté sur le calorimètre adiabatique dit "de Nernst". Dans cet appareil le produit à étudier est suspendu par des fils fins et peu conducteurs dans un milieu où règne un vide poussé : on élimine ainsi les échanges de chaleur par convection et par conduction. De plus un écran qui entoure le calorimètre est assujéti à rester à la même température que celui-ci, ce qui évite les échanges par rayonnement.

La réalisation pratique d'un tel dispositif peut se faire avec une très grande souplesse, et nous avons pu adapter assez facilement l'appareillage aux deux buts que nous poursuivions : étude des chaleurs spécifiques d'une part, réactions au cours d'une irradiation γ d'autre part.

Nous avons utilisé au cours de ce travail plusieurs calorimètres de ce type, numérotés de N-1 à N-4 : ils ne diffèrent entre eux que par l'adaptation à une source donnée de rayonnement. Ceci se traduit par des rapports différents entre les dimensions respectives de chaque constituant. Nous nous bornerons à décrire sommairement le dernier appareil (N-4), qui permet de faire des mesures entre 4°K et 260°K. On trouvera dans Mc Cullough(1963) ou Sterrett(1965) une description très complète de calorimètres analogues.

II.- Description du Calorimètre

La figure (II - 1) montre les différentes parties de l'ensemble. Le calcul montre que les échanges principaux se font par les fils d'amenée de courant : ceci explique les précautions prises pour que leur température soit aussi voisine que possible de celle de l'échantillon : ils sont d'abord refroidis à la température du bain, réchauffés ensuite à la température du calorimètre.

1. Enceinte extérieure

L'enceinte extérieure a été réalisée en acier inoxydable mince (5/10 mm) et forme deux parties démontables, dont la jonction étanche est réalisée en comprimant un fil d'indium ($\varnothing$ 1,5 mm) entre deux brides épaisses. A la partie supérieure se trouvent deux tubes dont l'un sert à la sortie des fils électriques correspondant aux différents circuits et dont l'autre est relié à une rampe à vide. Au niveau de la bride nous avons brasé trois tiges de cuivre, qui servent d'une part à mettre les fils électriques en équilibre de température avec le bain cryogénique, d'autre part à suspendre le four de réchauffage des fils et l'écran adiabatique.

2. Four

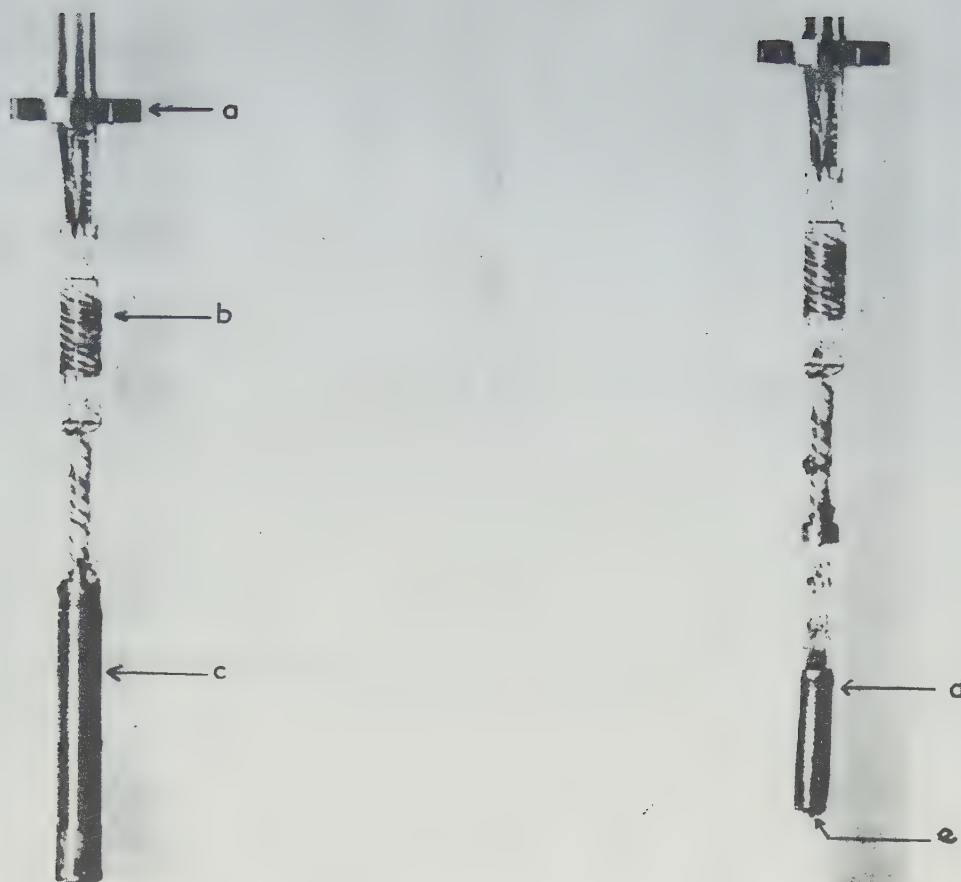
Le four est constitué par un tube de cuivre autour duquel est bobinée une résistance chauffante de 500 Ω . Les fils d'amenée du courant y sont enroulés tout autour et portés à une température voisine de celle du calorimètre.

3. Ecran adiabatique

L'écran adiabatique est en cuivre doré mince. Il se démonte grâce à 3 vis. Les fils électriques sont enroulés sur la partie supérieure avant de parvenir au porte échantillon. Une résistance chauffante (200 Ω) est enroulée non inductivement sur la partie inférieure.

4. Porte échantillon

Le porte échantillon est suspendu dans l'écran adiabatique par des fils de nylon. Il se compose de deux parties en cuivre doré mince (2/10) soudées entre elles à l'étain. La partie supérieure comporte une collerette à l'intérieur de laquelle est collé (par de l'Araldite I) un tube de verre. Ceci permet de dégazer l'échantillon et de le sceller sous une légère pression d'hélium. Sa partie inférieure comporte un doigt servant de logement aux thermomètres. Tout autour nous avons bobiné de façon non inductive une résistance chauffante de quelques dizaines d'ohms. Son volume est de 7 cm³.



- a - bride supérieure de l'enceinte extérieure
- b - four
- c - écran adiabatique
- d - porte échantillon
- e - thermomètres

Fig II - 1. Calorimètre adiabatique

5. Refroidissement de l'échantillon

L'enceinte extérieure plonge dans un vase Dewar qui, selon le cas, est rempli d'azote ou d'hélium liquides. Le refroidissement de l'échantillon est assuré par l'introduction dans l'enceinte, d'hélium sous pression réduite : ceci permet de faire varier la vitesse de refroidissement. Il nous est également possible de réaliser une trempe de l'échantillon : une fois celui-ci mis en place et les circuits branchés, nous le plongeons dans l'azote liquide. L'introduction dans l'enceinte extérieure et la fermeture de celle-ci peuvent être faites sans que le calorimètre quitte l'azote liquide plus de quelques secondes, ce qui est insuffisant pour qu'il se réchauffe notablement. Il suffit ensuite de pomper l'azote contenu dans l'enceinte pour pouvoir manipuler.

III.- Circuits électriques

1. Circuit de chauffage du calorimètre.

Le chauffage du calorimètre est assuré par le courant provenant d'une batterie d'accumulateurs de haute stabilité. Le temps de passage de ce courant est mesuré à 0,1 sec. près (erreur maximale de $10^{-1}\%$) par un chronomètre dont le déclenchement électromagnétique est synchronisé avec la fermeture du circuit. La tension et l'intensité de ce courant sont mesurés par un potentiomètre de précision moyenne (AOIP - P12) permettant d'atteindre 0,00IV à 0,5 %.

2. Thermométrie

Entre 90 et 273°C la résistance du platine varie avec la température selon l'équation de Callendar-Van Dusen. On a (Brickwedde 1962) :

$$R = 1 + \alpha \left(t - \delta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \frac{t}{100} - \beta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \left(\frac{t}{100} \right)^3 \right)$$

où t = température en °Celsius

R = résistance à t°

$\alpha\beta\delta$ = constantes.

Nous avons utilisé sans étalonnage préalable des thermomètres commerciaux de 100 Ω (Lyon-Alemand-Louyot et Cie) dans lesquels le fil de platine est noyé dans du Pyrex. Dans ces conditions $\alpha = 0,00388$. La conversion des résistances en températures a été faite au moyen des tables de Werner-Frazer (1952) en prenant pour β et δ les valeurs moyennes indiquées par ces auteurs : l'erreur introduite en négligeant la variation de ces paramètres est voisine de 0,001°C, ce qui est bien inférieur à nos possibilités de détection.

La résistance est mesurée dans un pont de Wheatstone constitué d'une boîte de résistances et de deux résistances étalon servant de bras de proportion.

Le pont est alimenté par une pile sèche suivie d'un rheostat de façon à n'admettre dans la résistance qu'une intensité inférieure à 1,5 mA et à rendre l'effet Joule négligeable. Le galvanomètre de détection a une sensibilité de 2×10^{-8} A ce qui permet d'apprécier aisément 0.01 ohms et donc 0.01°C par interpolation.

De 4 à 90°K nous avons utilisé une résistance de carbone Allen Badley de 1/10 watt, préalablement débarrassée de son isolant pour diminuer l'inertie thermique. La variation en fonction de la température de ces résistances est donnée par une loi semi empirique (Clément-Quinnell 1950-1952) de la forme :

$$\log_{10} R + \frac{K}{\log_{10} R} = 2b + aT, \text{ ou } K, 2b, a \text{ sont des constantes pour chaque résistance.}$$

L'étalonnage a été fait en 3 points : 4,2°K (R = 1374Ω) , 82,00°K (R = 124,93Ω) et 177,56°K (R = 106,55Ω) ce qui a donné

$$K = 3,3327$$

$$2b = 3,6584$$

$$a = 2,1747$$

Nous avons vérifié expérimentalement que l'erreur introduite en ne réétalonnant pas systématiquement la résistance après chaque cycle hélium liquide température ambiante, était inférieure à 0,1 %, c'est-à-dire à la précision de nos mesures de R dans ce domaine.

3. Régulation - Adiabacité

Les différences de température entre le calorimètre et l'écran adiabatique sont décelées par deux thermocouples cuivre-constantan en série, reliés à un galvanomètre de zéro. L'écran ayant une fuite thermique négative, sa régulation de température est effectuée en faisant varier le courant qui traverse la résistance de chauffage. On peut ainsi maintenir aux alentours de $\pm 0,02^\circ$ l'écart entre le porte-échantillon et l'écran.

Un principe analogue est utilisé pour réguler la température du four.

4. Isolation du porte échantillon

La distance entre le calorimètre et l'écran étant d'environ 2 mm il importe de s'assurer qu'il n'y a pas contact entre eux ; cette opération est faite à tout moment en enroulant autour du calorimètre un fil conducteur nu relié à l'écran par l'intermédiaire d'un ohmmètre.

IV.- Performances de l'appareillage

Sans nous livrer à un calcul détaillé de chaque facteur jouant sur la chaleur spécifique (Conte 1965), indiquons cependant les résultats les plus importants dans les cas les plus défavorables.

L'isolation employée permet de réduire les échanges par convection à $-0,001$ cal/mn par conduction à $-0,01$ cal/mn et par rayonnement à $\pm 0,02$ cal/mn soit au total à $\pm 0,03$ cal/mn. Pour une expérience de durée moyenne l'erreur atteindra $\pm 0,3$ cal c'est-à-dire que l'énergie sera connue à ± 1 %, auxquels viendront s'ajouter les erreurs dues aux instruments de mesure et qui sont estimées à $0,2$ %.

L'erreur sur la détermination de ΔT est environ ± 1 % entre 77 et 200°K et de ± 2 % de 10 à 80°K .

Au total la chaleur spécifique est connue à $\pm 2,2$ % entre 80 et 260°K et $\pm 3,2$ % entre 10 et 80°K . Nous n'avons pas fait d'étalonnage systématique de notre appareil, mais nous avons vérifié à l'occasion d'études sur le toluène ou le propionitrile que l'écart entre nos résultats et ceux de la littérature était inférieur à la marge d'erreur possible de nos expériences.

V.- Résultats

1. Chaleurs latentes de transformation

Les enthalpies de transition entre différentes phases (y compris entre phases liquides et solides) sont déterminées en mesurant la quantité de chaleur nécessaire, pour passer d'une température T_1 inférieure à la température de transition T_t à une température T_2 supérieure à T_t (ΔH apparente) et en retirant de la valeur ainsi trouvée l'enthalpie absorbée de part et d'autre de T_t par chacune des phases :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{app}} - \left(C_{p1} (T_t - T_1) + C_{p2} (T_2 - T_t) \right)$$

C_{p1} et C_{p2} représentent la valeur moyenne de la chaleur spécifique de chaque phase entre T_1 et T_t . Dans le choix de la température de départ T_1 il y a lieu de tenir compte d'éventuels effets prémonitoires.

2. Pureté des produits étudiés

On peut calculer (Tunnicliff 1955 - Mc Cullough 1957) la proportion d'impuretés présentes dans le produit étudié au cours de mesures calorimétriques, en uti-

lisant les lois reliant cette proportion à l'abaissement du point de fusion du produit. Pour une impureté insoluble en phase solide, si N_2 est la fraction molaire d'impuretés présentes dans la phase liquide à la température T_F correspondant à une fraction fondue F du mélange, on peut écrire en première approximation :

$$N_2 = AF \Delta T \quad \text{où} \quad A = \frac{\Delta H_m}{RT_{tp}^2} \quad \begin{array}{l} \Delta H_m = \text{enthalpie de fusion} \\ T_{tp} = \text{température du point triple} \\ R = \text{constante des gaz} \end{array}$$

et $\Delta T = T_{tp} - T_F$

Cette équation peut également s'écrire $T_F = T_{tp} - \left(\frac{N_2}{A}\right)/F$. Une courbe des valeurs observées de T_F en fonction de $1/F$ donnera donc par extrapolation à $1/F = 0$ la température du point triple et à $1/F = 1$ la température de fusion de l'échantillon. On en déduit aisément la valeur de N_2 . $1/F$ est déterminé par une méthode géométrique à partir de la température d'équilibre atteinte après four-niture au système d'une certaine quantité de chaleur (Tunnicliff 1955).

S'il se forme des solutions solides entre l'impureté et le produit, la courbe $T_F = (1/F)$ n'est plus linéaire. Mastrangelo (1955) a donné la méthode permettant dans ces conditions de retrouver N_2 et T_{tp} .

3. Fonctions thermodynamiques

A partir des mesures de chaleur spécifique et de chaleurs latentes, on peut calculer les autres fonctions thermodynamiques par les formules habituelles. Suivant les recommandations de la conférence de calorimétrie (^{McCullough} ~~Wendlandt~~ 1963) nous avons calculé les fonctions suivantes, à des températures sélectionnées, habituellement de 10 en 10 degrés.

Fonction Entropie $S_T - S_o^\circ = \int_0^{T_1} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_1}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_2}{T_2} + \dots$

Fonction Enthalpie $H_T - H_o^\circ = \int_0^{T_1} C_p dT + \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \Delta H_2 + \dots$

Fonction Energie Libre $\frac{F - H_o^\circ}{T} = \frac{H_T - H_o^\circ}{T} - (S_T - S_o^\circ)$

Dans tous les cas, les intégrations nécessaires ont été faites graphiquement. La limite inférieure de nos mesures se situe aux alentours de 10°K. Pour calculer la valeur de ces fonctions entre 0 et 10°K, nous avons fait appel, selon le cas, à deux méthodes, en supposant que l'entropie est nulle au 0°K.

1) Nous avons calculé la température de Debye donnant le meilleur accord avec les résultats entre 10 et 25°K et nous avons trouvé la valeur des autres fonctions dans les tables (Pitzer 1960).

2) Lorsque ce procédé n'était pas utilisable nous avons employé la méthode suggérée par Pitzer (1965) qui consiste à extrapoler jusqu'au 0°K les valeurs expérimentales de C_p/T obtenues pour $T > 10^\circ\text{K}$. On en tire les valeurs de C_p nécessaires au calcul de l'enthalpie ; par intégration graphique de cette courbe on obtient les valeurs de la fonction entropie.

- 0 -

CHAPITRE III

CHALEUR SPECIFIQUE DE L'ACRYLONITRILE

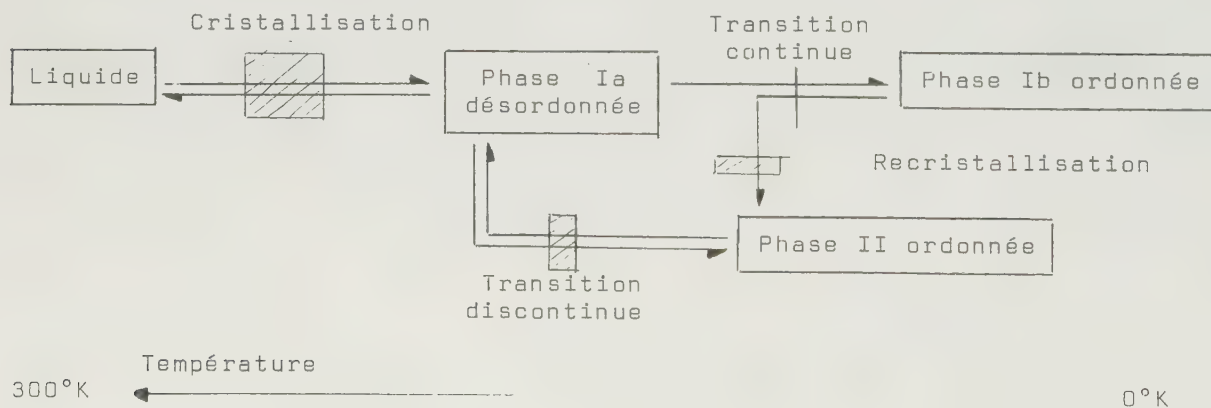
I.- Introduction

Nous avons montré en 1963 (Dworkin 1963 - Bensasson 1964) l'existence de deux phases solides dans l'acrylonitrile, et l'importance de la vitesse de refroidissement de l'échantillon sur l'obtention de ces phases dans un état thermodynamiquement stable. En effet, si l'on réchauffe de l'acrylonitrile qui a été refroidi rapidement, on note un dégagement spontané de chaleur, caractéristique du retour à l'équilibre thermodynamique.

Ces faits furent également observés en analyse thermique différentielle (Papysov 1965) avec un échantillon préparé par condensation de vapeur sur une paroi froide et par Barkalov (1964) en calorimétrie diathermique. Les récentes expériences de Lebedev (1967) ont également confirmé notre point de vue initial.

Nous avons cependant repris nos expériences avec un double but : étendre les mesures vers les basses températures et interpréter les transitions observées.

Nous allons montrer que le comportement de la chaleur spécifique de l'acrylonitrile avec la température peut être résumé par le schéma suivant :



Transitions :  avec chaleur latente
|
sans chaleur latente

II.- Résultats expérimentaux

1. Conditions expérimentales

Grâce au calorimètre N-4 nous avons pu faire varier la vitesse de solidification dans un large intervalle. Nous donnerons également certains résultats obtenus au moyen des calorimètres N-1 et N-3.

Par la méthode calorimétrique d'abaissement du point de fusion (Tunnicliff 1955 - Mastrangelo Dornte 1955) nous avons déterminé la pureté du produit étudié, soit 99,69 moles %. L'impureté principale est, à notre avis, constituée par de l'eau.

Le calorimètre renfermait 7,244 g d'acrylonitrile, soit 0,1365 moles.

Les mesures n'ont pas pu être poursuivies au-delà de 230°K, température à laquelle nous avons rencontré de grandes difficultés pour l'étalonnage du calorimètre vide, car les conditions de mesure ne pouvaient plus être considérées comme adiabatiques.

2. Refroidissement lent

Le porte-échantillon a été refroidi jusqu'à 120°K à la vitesse de 0,25°/mn puis porté à 160°K, température à laquelle il a été maintenu pendant une heure. Il a ensuite été refroidi jusqu'à 77°K à la vitesse de 0,5°/mn, puis à 4°K à la vitesse de 4°/mn.

Les résultats sont reportés sur la figure III-1. Les valeurs interpolées de C_p pour des températures variant de 10 en 10°K sont données dans le tableau III-I

On peut noter sur la figure III-1, deux changements de pente aux alentours de 40 et de 140°K. Puis à 164,3°K on observe une transformation de phase du type 3I (Mc Cullough 1961), c'est-à-dire présentant une chaleur latente. La chaleur spécifique monte ensuite jusqu'à la fusion qui a lieu à 191,54°K. Les effets prémonitoires à la transition et à la fusion sont particulièrement importants, et nous en avons tenu compte dans le calcul des enthalpies de transition et de fusion qui sont respectivement de $302 \pm 2,1$ cal/mole et de $1491 \pm 4,3$ cal/mole.

Il existe des différences notables entre les valeurs actuelles de C_p et celles de nos expériences précédentes (Dworkin 1963), en particulier pour la phase liquide où les valeurs actuelles sont environ 10 % inférieures. Nous pensons que les conditions adiabatiques étaient moins bonnes dans le calorimètre

N-1 que nous avons utilisé : en effet celui-ci présentait une fuite thermique positive conduisant à des Cp supérieures à la réalité (Dworkin 1963). Il s'en suit également un abaissement des valeurs de ΔH_{tr} et ΔH_{fus} .

TABLEAU III-I

Fonctions Thermodynamiques de l'Acrylonitrile

T°K	Cp	$H_T - H_O^\circ$	$\frac{H_T - H_O^\circ}{T}$	$S_T - S_O^\circ$	$-\frac{(F_T - H_O^\circ)}{T}$
	Cal/mole/o	Cal/mole	Cal/mole/o	Cal/mole/o	Cal/mole/o
10	0,32	0,68	0,068	0,090	0,012
15	0,87	3,55	0,236	0,310	0,074
20	1,72	9,98	0,499	0,670	0,171
25	2,91	21,60	0,864	1,187	0,323
30	4,28	39,80	1,326	1,844	0,518
40	6,47	94,27	2,355	3,397	1,042
50	8,07	167,3	3,348	5,050	1,702
60	9,34	254,8	4,244	6,639	2,395
70	10,27	353,0	5,044	8,120	3,076
80	11,19	460,3	5,755	9,534	3,779
90	12,08	574,6	6,382	10,90	4,518
100	13,00	699,7	6,997	12,22	5,223
110	14,02	834,9	7,591	13,50	5,909
120	15,05	980,2	8,179	14,76	6,581
130	15,97	1135	8,735	16,01	7,275
140	16,74	1299	9,280	17,23	7,95
150	17,52a	1471	9,806	18,43	8,624
160	18,43a	1650	10,31	19,61	9,30
164,3	18,62a	1733	10,54	20,12	9,58
164,3	17,15	2035	12,38	21,96	9,58
170	17,47	2132	12,54	22,55	10,01
180	18,15	2310	12,83	23,58	10,75
190	19,00b	2496	13,14	24,58	11,44
191,5	19,13b	2524	13,17	24,73	11,56
191,5	24,90	4015	20,95	32,51	11,56
200	25,21	4227	21,14	33,60	12,46
210	25,52	4481	21,34	34,84	13,50
220	25,76	4737	21,53	36,03	14,50
230	25,95	4996	21,72	37,18	15,46

a - corrigé pour prétransition

b - corrigé pour préfusion

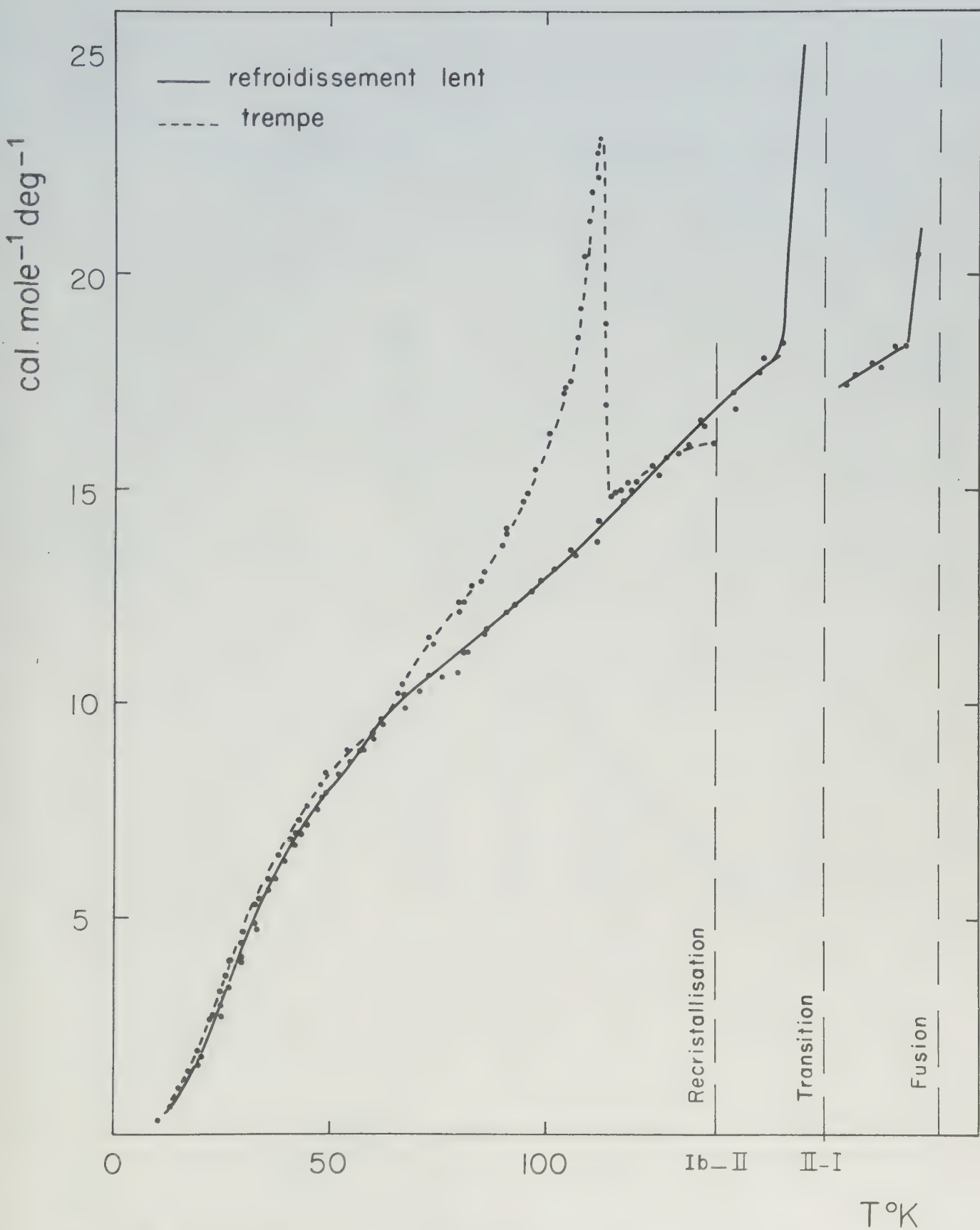


Fig.III-1 — Chaleur spécifique - Acrylonitrile

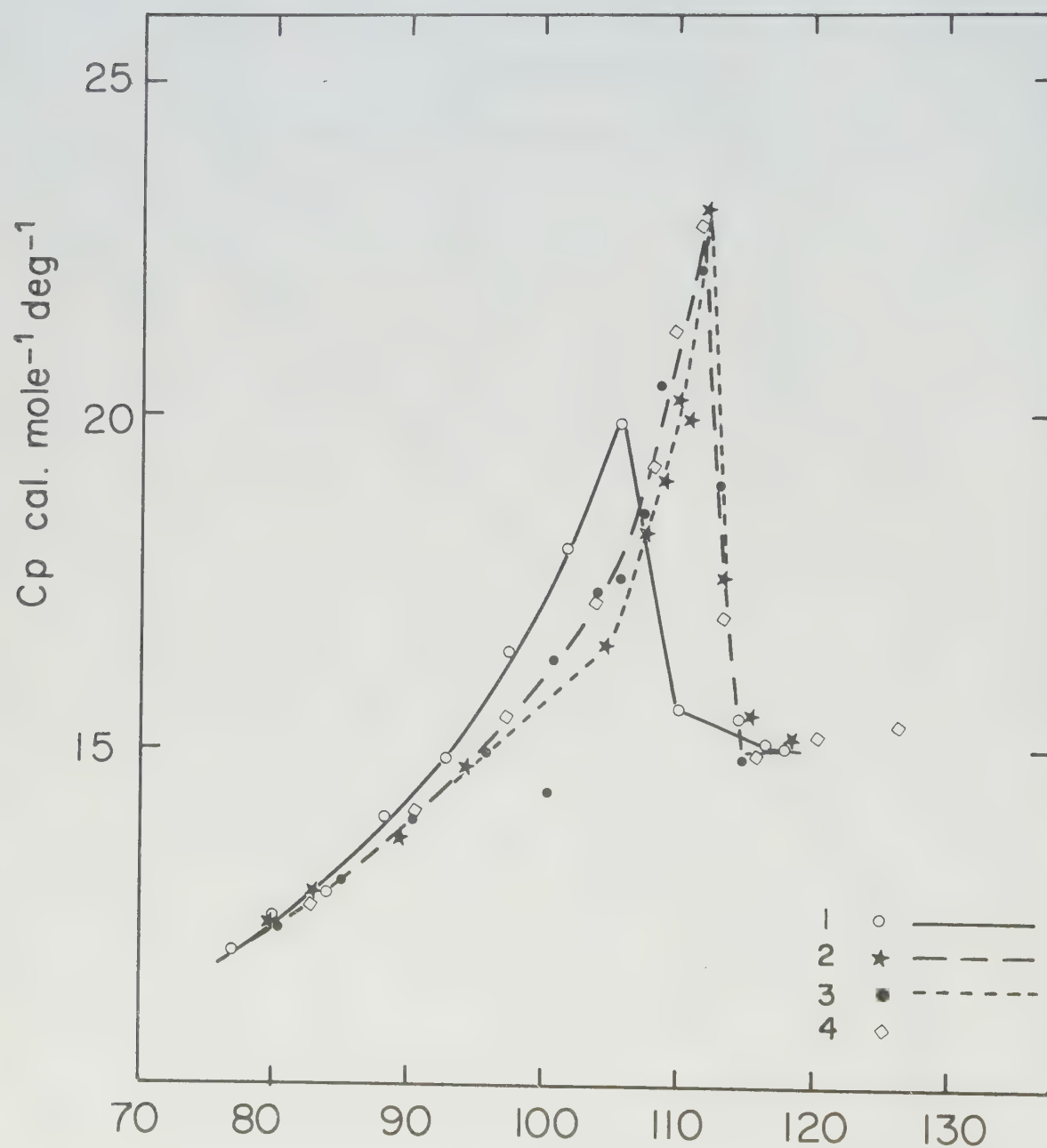


Fig. III. 2 — Acrylonitrile - phase piégée
Variation de C_p avec le nombre de
cycles autour de 110 °K

Des différences existent aussi entre nos valeurs de C_p dans les phases I et liquide et celles publiées récemment par Lebedev (1967b) pour un composé de pureté non définie. Dans son cas, la transition a lieu à 160,1°K et la fusion à 190,1°K. La raison de ce désaccord réside en partie dans le fait que notre thermomètre n'a pas été étalonné. D'autre part, les valeurs de ΔH_{tr} et ΔH_f données par Lebedev (388 et 1250 cal/mole) sont différentes des nôtres : un calcul différent des contributions dues aux effets prémonitoires peut expliquer l'écart entre les deux séries de mesures.

Les valeurs expérimentales de C_p ont permis le calcul des fonctions thermodynamiques habituelles données dans le tableau III-I. Pour le calcul de ces fonctions entre 0 et 10°K nous avons recherché la température de Debye qui permettrait de rendre compte des résultats expérimentaux entre 10 et 30°K (Tableau III-II) en considérant qu'il y avait 6 degrés de liberté intermoléculaires.

TABLEAU III-II

Températures de Debye apparentes pour 6 degrés de liberté déduite des C_p expérimentales

Phase piégée		Phase stable	
T°K	θ_D °K	T°K	θ_D °K
10,39	144,4	12,59	159,0
15,88	150,3	13,34	150,5
17,21	146,2	19,47	157,5
19,20	147,0	20,20	156,4
22,28	145,6	24,45	158,5
23,38	152,5	24,88	155,0
24,89	146,9	26,48	157,0
25,80	143,5	29,17	154,9
Meilleure valeur	146,6	29,29	154,1
		Meilleure valeur	156,2

Par extrapolation des valeurs de C_p jusqu'à 298,15°K, nous avons calculé l'entropie standard dans l'état gazeux idéal et nous avons comparé la valeur obtenue à celle déterminée par voie spectroscopique (Halverson 1948) (Tableau III-III). Compte tenu des incertitudes dans l'extrapolation entre 230 et 298°K et de la valeur approximative de la chaleur de vaporisation (Davies 1945), on peut considérer que l'accord est bon et que l'acrylonitrile ne présente pas d'entropie résiduelle au zéro absolu.

TABLEAU III-III

Entropie molaire de l'acrylonitrile

	cal deg ⁻¹ mole ⁻¹
0-10°K $\Theta_D = 156^\circ\text{K}$, 6 degrés liberté	0,09
10-164,34°K $\int \frac{C_p}{T} dT$	20,03
Transition 302/164,34	1,84
164,34 - 191,54°K $\int \frac{C_p}{T} dT$	2,77
Fusion 1491/191,54	7,78
191,54 - 230°K $\int \frac{C_p}{T} dT$	4,67
extrapolé 230 - 298,15°K $\int \frac{C_p}{T} dT$	6,74
Liquide, 298,15°K	43,92 ± 0,88
Vaporisation ^a 7800/298,15	26,02
Imperfection du gaz ^a	0,05
Compression à 1 atm ^a	- 3,99
Gaz idéal, 298,15°C, 1 atm	66,00 ± 0,88
Entropie spectroscopique ^b	65,47

a - Davies (1945)

b - Halverson (1948)

3. Trempe

En plongeant le calorimètre N-4 dans l'azote liquide, la température de 77°K a été atteinte au bout de 3 mn 30 s. Les résultats sont reportés sur la figure III-1. On remarque que jusqu'à 60°K la chaleur spécifique de l'acrylonitrile trempé est peu différente, quoique légèrement supérieure, de celle de l'AN refroidi lentement. A partir de 60°K, la chaleur spécifique augmente jusqu'à 106°K puis tombe brusquement.

Après avoir effectué des mesures de Cp jusqu'à 118°K, nous avons refroidi l'échantillon à 77°K et mesuré à nouveau la chaleur spécifique dans l'intervalle 77 - 118°K : le maximum de Cp a été observé à 112,40°K en même temps que la courbe s'affine : celle-ci devient très reproductible si on effectue à nouveau un cycle de température autour du maximum de Cp, qui se fixe à 112,4°K (Fig.III-2).

Ce sont les valeurs obtenues dans ces conditions qui sont données figure III-1, après que l'AN ait été refroidi à 4°K. Si on poursuit les mesures au-delà de 116°K, on observe à partir de 138°K un dégagement spontané de chaleur qui élève la température de l'échantillon de 23,4°K. Après stabilisation on retrouve les propriétés du solide obtenu par cristallisation lente.

Dans le calorimètre N-1 (Dworkin 1963), il avait fallu 4 mm 30 s pour amener 13,08 g de produit à la température de l'azote liquide. Nous avons alors observé une bosse dans la courbe $C_p = f(T)$ dont le maximum se situait à 106°K. Le dégagement spontané de chaleur avait débuté à 140°K et augmenté la température de 23°K.

4. Refroidissement rapide

Si on donne à la vitesse de refroidissement des valeurs comprises entre les deux extrêmes, la chaleur spécifique présente un comportement intermédiaire.

Pour une vitesse de 10°/mn on observe encore une bosse dont le maximum (109°K) a une valeur absolue de C_p inférieure à celle obtenue dans la trempe, le dégagement de chaleur commence à 146°K et provoque une élévation de température de 16°K.

Pour une vitesse de 3°/mn, on ne voit plus de maximum de C_p : celle-ci croît régulièrement jusqu'à 149°K où se produit l'augmentation spontanée de température (9°K).

III.- Discussion

1. Chaleurs spécifiques à basse température

a) Nature de la phase piégée

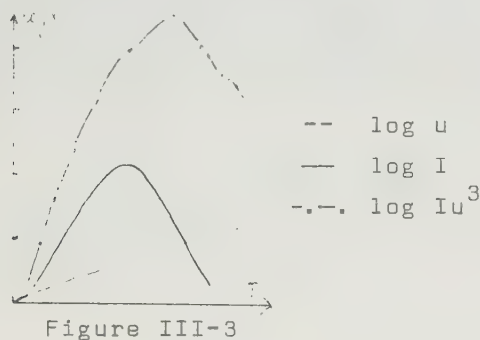
Les lois générales de la cinétique des changements de phase gouvernent également les transitions en phase solide (Turnbull 1956 - Kitaigorodskii 1965). La théorie montre que la quantité x d'un cristal α qui se forme à l'intérieur d'une autre forme β de la même substance à une température T est fonction de deux facteurs : la fréquence de nucléation I des domaines de α dans β et leur vitesse de croissance u , lorsque ces domaines ont atteint une certaine taille critique. On a : $x = 1 - \exp \left(- \frac{\pi}{3} (I u^3 t^4) \right)$, t étant le temps de séjour à T .

La fréquence de nucléation homogène est régie par une loi en $I = A \exp \left[\frac{-B \sigma_{\alpha\beta}^3}{KT} \right]$

$\sigma_{\alpha\beta}$ étant la tension interfaciale entre les deux formes α et β . On a montré que $\sigma_{\alpha\beta}$ augmentait d'autant plus qu'il existait moins de relations cristallo-graphiques entre α et β . Il s'ensuit que I est petite lorsque l'empilement des molécules dans α et β est très différent. En dernière analyse, I dépend donc de la manière dont se réalise pour chaque phase la relation entre énergie interne de réseau et variation d'entropie avec la température, qui conduit à l'énergie libre minimum. La présence d'impuretés ou de défauts dans le cristal provoque une diminution ou une augmentation de I , selon les valeurs relatives de la tension interfaciale de chaque phase par rapport à l'impureté.

La vitesse de croissance du noyau critique dépend essentiellement de l'énergie libre ΔG_a de diffusion des molécules à travers l'interface $\alpha\beta$, selon une fonction $u = C \exp(-\frac{\Delta G_a}{kT})$. L'introduction de défauts dans la phase mère conduit en général à une augmentation de u .

La dépendance de ces quantités avec la température peut être représentée par deux courbes dont l'allure est donnée figure III-3. I et u présentent un maximum à une certaine température, plus ou moins aplati selon les valeurs de A et C .



Il peut arriver que la vitesse de refroidissement soit trop grande pour que la nucléation de la nouvelle phase et (ou) sa croissance se produisent avec une vitesse notable : dans ce cas la phase mère se conservera dans un état thermodynamiquement métastable. Ceci se produira principalement

quand la fréquence de nucléation présentera un maximum très aigu, c'est-à-dire quand les structures de α et β seront très différentes.

Plusieurs cas sont donc possibles lorsqu'on refroidit un cristal :

- 1) Les molécules se réarrangent dans le réseau thermodynamiquement stable.
- 2) Les molécules restent dans un état métastable, correspondant à la forme stable à haute température.
- 3) Les molécules se réarrangent dans un réseau métastable à toutes températures, mais par rapport à deux phases différentes. La situation est analogue à celle observée pour la cristallisation d'un alliage Fer Nickel (Turnbull 1956) qui cristallise normalement dans une structure cubique faces centrées, mais qui se dispose selon une structure cubique centrée lorsque la vitesse de refroidissement est très élevée ; la tension

interfaciale liquide-cc étant beaucoup plus faible que la tension liquide-cfc. Il semble bien que ce cas soit celui observé pour le cyclohexane (Renaud-Fourme 1966) et le cyclohexanol (Otsubo 1959b)

Energétiquement cette situation correspond à celle représentée sur la figure III-4 pour le cas 3

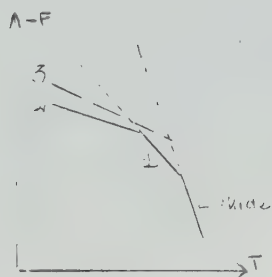


Figure III-4

Lorsqu'on réchauffe une phase métastable, on observe dans la plupart des cas le retour à la phase thermodynamiquement stable. En effet, d'une part la vitesse de réchauffement est toujours beaucoup plus faible que la vitesse de refroidissement et d'autre part la vitesse de croissance des quelques germes de la phase stable effectivement présents, atteint des valeurs élevées à des températures relativement basses. Puisqu'on n'a plus de continuité de C_p , il sera

donc difficile de savoir par les mesures calorimétriques si l'on se trouve dans les cas 2 ou 3 que nous avons envisagés, quoique ce dernier soit plus rare a priori.

Nous pensons cependant que pour l'acrylonitrile on se trouve dans le cas 2, c'est-à-dire que l'on piège la forme I lors d'une trempe. Pour étayer notre pensée nous disposons d'un argument expérimental. Nous avons formé par radiopolymérisation en phase solide (77°K) une certaine quantité (2%) de polymère présente sous forme de filaments dispersés dans le produit. Après avoir porté le mélange à 180°K, puis refroidi très lentement jusqu'à 77°K, nous avons mesuré sa chaleur spécifique : nous avons observé le maximum de C_p vers 107°K et nous avons pu continuer les mesures jusqu'à 190°K sans noter d'évolution spontanée endo ou exothermique. Les valeurs de C_p observées entre 160 et 190°K ont été identiques (aux erreurs expérimentales près) à celles du monomère non irradié. Un nouveau cycle de température a conduit à des résultats analogues. Nous pensons donc que la présence de polymère empêche la transition I-II (ou II-I) de se faire et que la courbe obtenue dans une trempe représente la chaleur spécifique de la phase I piégée.

b) Variation de la quantité de phase piégée avec la vitesse de refroidissement

En comparant l'enthalpie de transition II-I à la quantité de chaleur libérée lors du retour à la phase stable, on peut estimer la proportion de phase piégée. Mais si on connaît bien la température de l'état initial et de l'état final, on est obligé de faire une approximation sur la chaleur spécifique entre

ces deux extrémités. Si l'on adopte pour celle-ci, les valeurs correspondant à la phase stable, on aboutit aux résultats suivants (Tableau III-IV).

TABLEAU III-IV

Durée refroidissement secondes	σ dégagée cal/mole	phase piégée %	T recristallisation °K
210	285	93	138
270	264	87	140
1300	252	82	146
4200	130	43	149

L'augmentation de la température de recristallisation lorsque la proportion de phase piégée diminue peut être comprise de deux façons : soit en admettant que la présence d'une impureté (phase II) empêche la transition de se faire ; soit parce que la recristallisation se produit quand le système atteint une valeur critique de déséquilibre énergétique, ce qui arrivera à une température d'autant plus grande qu'il y aura moins de phase I présente, ce qui semble plus probable.

c) Chaleurs spécifiques théoriques.

Nous avons signalé que la chaleur spécifique du monomère trempé était légèrement supérieure à celle du produit refroidi lentement. Ceci est dû à l'existence d'une énergie interne de réseau supérieure à 0°K pour la phase I : dans cette phase les molécules ont un réseau moins compact. Si l'on adopte le modèle de Lord (Lord 1938 - Brucksch 1942) pour calculer une chaleur spécifique théorique, on peut s'attendre a priori à trouver pour la phase trempée une température de Debye inférieure à celle de la phase stable. C'est ce que nous avons effectivement observé (Tableau III-II) : pour la phase I $\theta_D = 147^\circ\text{K}$ et pour la phase II $\theta_D = 156^\circ\text{K}$, entre 10 et 30°K, températures pour lesquelles il n'y a pas de contribution des vibrations intramoléculaires. A l'aide de ces valeurs de θ_D nous avons calculé la chaleur spécifique théorique C_V^L du réseau pour chaque phase (Tableau III-V).

Nous avons également tenu compte des 15 degrés de liberté intramoléculaires par une fonction d'Einstein pour chacun des 15 modes normaux de vibration de la

TABLEAU III-V

Chaleurs spécifiques théoriques de l'Acrylonitrile

Phase I $\Theta_D = 147^\circ\text{K}$

$T^\circ\text{K}$	$\Theta_{D/T}$	6RD $=C_V^L$ cal/mole/o	$C_p - C_v$ cal/mole/o	C_V^I Cal/mole/o	C_p calculée Cal/mole/o	C_p observée Cal/mole/o	Δ Cal/mole/o
15	9,82	0,90			0,90	0,92	- 0,02
20	7,38	2,00	0,01		2,01	2,11	- 0,10
25	5,88	3,30	0,03		3,33	3,41	- 0,08
30	4,90	4,54	0,10		4,64	4,73	- 0,09
40	3,68	6,58	0,19	0,02	6,79	6,80	- 0,01
50	2,94	8,02	0,36	0,08	8,46	8,38	+ 0,08
60	2,45	8,98	0,55	0,21	9,74	9,25	- 0,49
70	2,10	9,66	0,74	0,38	10,78	10,86	- 0,06
80	1,84	10,12	0,92	0,60	11,64	12,30	- 0,66
90	1,62	10,48	1,12	0,84	12,44	13,86	- 1,42
100	1,47	10,74	1,31	1,11	13,16	15,44	- 2,28
110	1,33	10,94	1,50	1,35	13,79	21,75	- 7,36
120	1,22	11,06	1,69	1,63	14,38	15,15	- 0,67
130	1,13	11,20	1,88	1,89	14,97	15,52	- 0,55
170	0,85	11,50	2,69	3,01	17,20	17,47	- 0,27
180	0,82	11,54	2,91	3,29	17,74	18,15	- 0,41
190	0,77	11,58	3,14	3,58	18,30	19,00	- 0,70

Phase II $\Theta_D = 156^\circ\text{K}$

$T^\circ\text{K}$	$\Theta_{D/T}$	6RD $=C_V^L$ cal/mole/o	$C_p - C_v$ Cal/mole/o	C_V^I Cal/mole/o	C_p calculée Cal/mole/o	C_p observée Cal/mole/o	Δ Cal/mole/o
15	10,40	0,81			0,81	0,87	- 0,06
20	7,80	1,76	0,01		1,77	1,72	+ 0,05
25	6,24	2,93	0,03		2,96	2,91	+ 0,05
30	5,20	4,13	0,06		4,14	4,28	- 0,09
40	3,90	6,17	0,19	0,02	6,38	6,47	- 0,09
50	3,12	7,68	0,35	0,08	8,11	8,07	+ 0,04
60	2,60	8,72	0,54	0,21	9,47	9,34	+ 0,13
70	2,23	9,43	0,74	0,38	10,55	10,27	+ 0,28
80	1,95	10,02	0,95	0,60	11,57	11,19	+ 0,38
90	1,73	10,24	1,25	0,84	12,33	12,08	+ 0,25
100	1,56	10,63	1,36	1,11	13,10	13,00	- 0,10
110	1,41	10,84	1,56	1,35	13,75	14,02	- 0,27
120	1,30	11,00	1,76	1,63	14,39	15,05	- 0,66
130	1,20	11,14	1,99	1,89	15,02	15,97	- 0,95
140	1,11	11,24	2,18	2,18	15,60	16,74	- 1,14
150	1,04	11,33	2,40	2,46	16,19	17,52	- 1,33
160	0,97	11,40	2,61	2,74	16,75	18,28	- 1,53

molécule (C_V^I). Nous avons utilisé pour ceux-ci les valeurs données par Halverson (1948) pour la phase vapeur, Roy (1964) ayant montré expérimentalement que le déplacement des fréquences était négligeable lorsqu'on passait en phase solide à 95°K.

($C_p - C_v$) a été calculé selon la méthode indiquée plus haut (Chapitre I). Pour la phase I $C_p - C_v = 1,126 \times 10^{-4} (C_V^{L2} + C_I^2) T$ et pour la phase II $C_p - C_v = 1,265 (C_V^{L2} + C_I^2) T$. Malgré les réserves que l'on peut faire sur ce calcul de ($C_p - C_v$), la comparaison des résultats expérimentaux et des valeurs calculées est intéressante (Figures III-5 et III-6) : en particulier on s'aperçoit que la même température de Debye décrit assez bien la phase I piégée de part et d'autre du maximum de C_p et la phase I stable, ce qui peut être un autre argument en faveur de l'identité de ces formes.

Roy (1964) a observé à 93°K dans le spectre Raman du solide (obtenu à partir du liquide sans précautions particulières, c'est-à-dire en phase I piégée) trois raies situées à 51,81 et 96 cm^{-1} . Leur contribution à C_p , calculée par la somme de 3 fonctions d'Einstein pour chacun des 3 degrés de liberté d'oscillation angulaire (librations) (Lord 1938) à 90°K, est de 5,27 cal/mole. A cette température une fonction de Debye à 3 degrés de liberté pour $\theta_D = 147^\circ\text{K}$, a pour valeur 5,24 cal/mole. Nous pensons donc que ces raies constituent trois fréquences du réseau. En même temps, nous justifions l'hypothèse de Lord de prendre une seule température de Debye moyenne pour les 6 degrés de liberté intermoléculaires, la molécule étant considérée comme un oscillateur harmonique. Il faut cependant noter qu'un tel accord est assez rare. Darmon (1967) a montré que si les molécules sont relativement fixes dans le réseau ce qui est le cas de l'acrylonitrile à 180°K (Renaud 1968) et donc a fortiori à 90°K, l'approximation de l'oscillateur harmonique conduit à des résultats très peu différents de l'approximation, physiquement plus exacte, du rotateur gêné.

L'accord est moins bon entre les valeurs expérimentales et calculées pour la phase II à partir de 110°K. Ceci peut signifier que la distribution des fréquences du réseau ne peut pas être correctement approchée par une somme de fonctions de Debye qui sera tantôt supérieure, tantôt inférieure à la distribution réelle. La symétrie du cristal dans sa forme I est plus élevée que dans la phase II et ceci explique peut être une distribution plus régulière. D'autre part le désaccord systématique entre C_p calculée et observée à partir de 120°K peut être dû aux effets prémonitoires de la transition de phase.

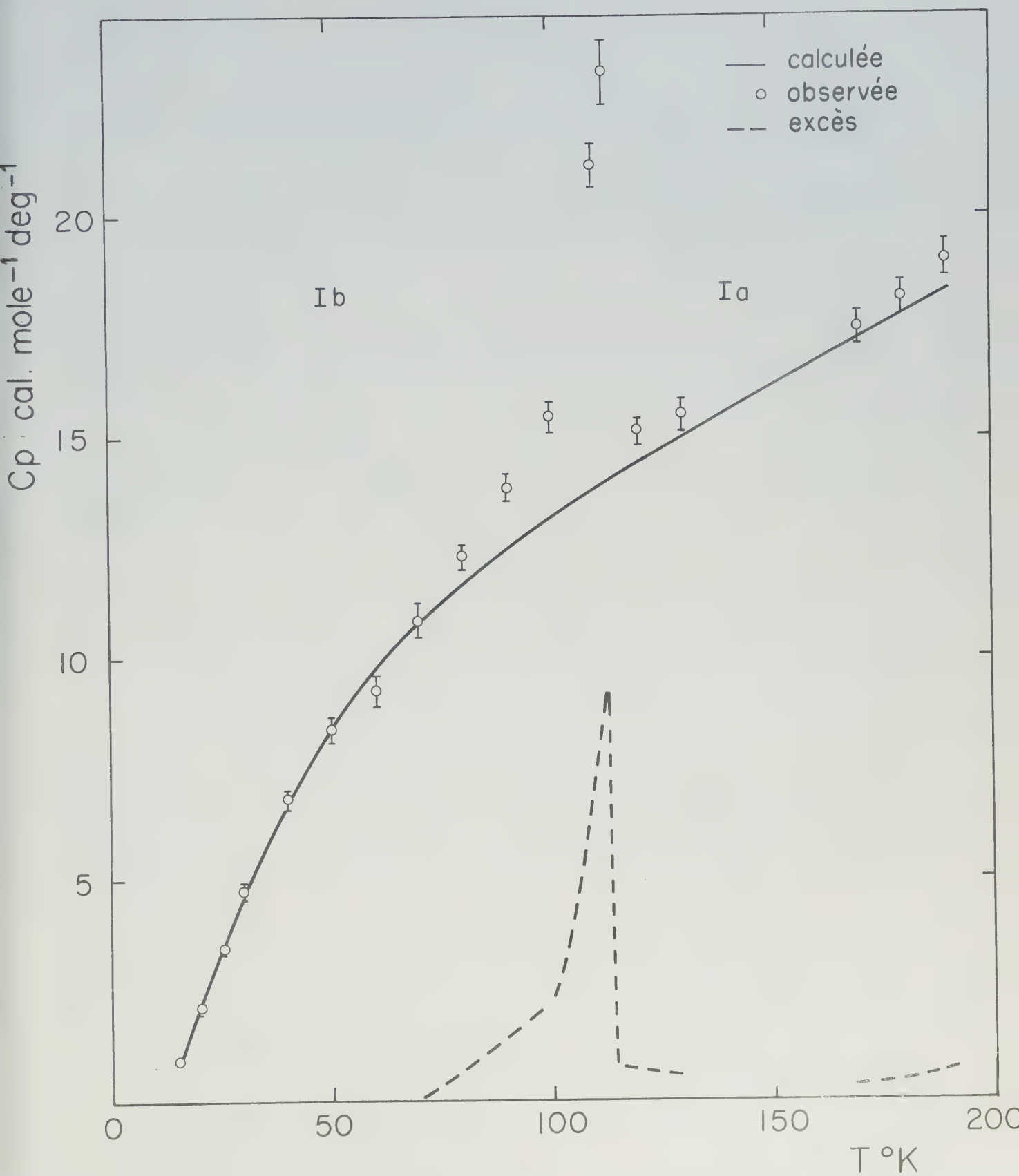


Fig. III.5 — Chaleur spécifique Acrylonitrile phase I

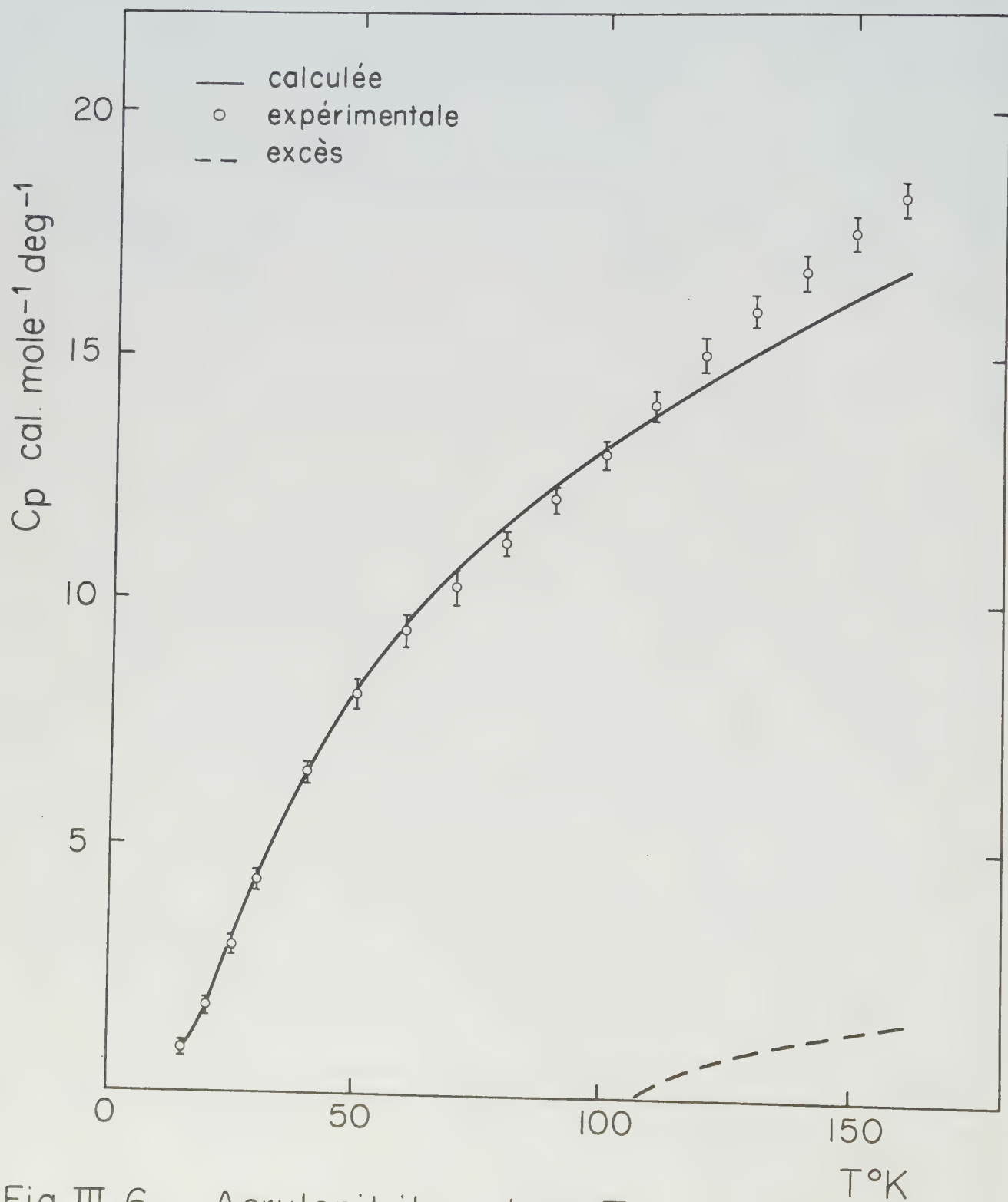


Fig. III.6 - Acrylonitrile - phase II.

2. Transitions de phase

Les transitions en phase solide sont très fréquentes dans les nitriles : propionitrile (Weber 1962), acetonitrile (Putnam 1965), succinonitrile (Wulff 1963), glutaronitrile (Clever 1965) etc... Certains de ces nitriles sont des composés globulaires et on a pu relier l'entropie associée à la transition à des réorientations de la molécule autour d'axes de symétrie (Westrum 1964) de la même façon que pour d'autres composés de cette classe (Guthrie 1961).

L'acrylonitrile n'est pas un corps globulaire. Il nous a paru cependant intéressant de rechercher l'origine des transitions de phase que nous y avons décelées.

a) Transition dans la phase piégée

Nous avons tout d'abord recherché quelle était la raison du maximum de C_p observé dans la phase I piégée.

Bauer (1961) avait émis l'hypothèse que l'augmentation de chaleur spécifique était liée à l'énergie nécessaire pour créer les germes de la phase stable à l'intérieur de la phase métastable. S'il en était ainsi, un cycle de température autour de 110°K aurait dû provoquer une diminution de l'excès de C_p observée. Or si le maximum est déplacé et la forme de la courbe légèrement modifiée, il n'y a pas de variation d'enthalpie au cours du traitement thermique.

Dans un travail précédent (Dworkin 1963) nous avons écrit que cette transition résultait du mélange des deux phases I et II, par analogie avec les résultats obtenus pour les systèmes dichloroéthane - dibromoéthane (Spice 1961) ou diméthyl butane-cyclopentane (Fink 1947). Mais nous avons vu que cette transition se produit en l'absence de phase II.

Il nous paraît donc probable qu'il s'agit d'une transition à l'intérieur de la phase piégée, qui a pour résultat de diminuer l'énergie libre du cristal. Des transitions sont d'ailleurs très souvent observées dans les phases métastables : on peut citer les cas les plus marquants dans le benzothiophène (Finke 1954), le cyclohexanol (Otsubo 1955) ou le cyclopentylthia-éthane (Guthrie 1952).

La forme de la courbe $C_p = f(T)$ pour la phase piégée est très proche de celles observées pour les transitions de 2° ordre du type ordre-désordre. La parenté avec de telles transitions, telles qu'on les rencontre dans le cas des

alliages (Seitz 1940 - Fowler - Guggenheim 1939) est encore plus nette si on considère la courbe d'excès de la chaleur spécifique expérimentale par rapport aux valeurs calculées (Fig. III-6).

La variation d'entropie associée à cette transition a été déterminée par intégration graphique de $\int \frac{C_p \text{ exp.}}{T} dT - \int \frac{C_p \text{ calc.}}{T} dT$ entre 70 et 130°K. Nous avons trouvé $\Delta S_{Ia-Ib} = 1,12$ u.e alors qu'on s'attendait, dans l'hypothèse d'une transition ordre-désordre, à avoir ΔS égal au moins à $R \ln 2$, soit 1,38 u.e

Si on extrapole la chaleur spécifique de la phase piégée entre 138 et 164,3°K, on peut calculer par deux chemins la fonction entropie $(S_T - S_0)_I$ de la phase I à cette température : un des chemins correspond à la succession des phases stables : $(S_T - S_0)_{II} + \Delta S_{tr}$ et l'autre aux phases Ia et Ib : $(S_T - S_0)_I$. S'il n'y a pas d'entropie résiduelle au zéro absolu, ces valeurs doivent être égales. On trouve respectivement :

$(S_T - S_0)_{II} + \Delta S_{II-I} = 21,96$ u.e et $(S_T - S_0)_I = 21,63$ u.e cette valeur étant très peu sensible ($\pm 0,02$ u.e) à la manière dont la courbe $C_{pI} = f(T)$ a été extrapolée.

Il existe donc une différence d'entropie de 0,33 u.e selon le chemin suivi. Si on ajoute cette différence à l'entropie de transition ΔS_{Ia-Ib} expérimentale, on trouve $\Delta S'_{Ia-Ib} = 1,45$ u.e très voisine de la valeur attendue.

Un calcul analogue fait à partir des résultats expérimentaux obtenus dans les calorimètres N-1 et N-3 conduit aux valeurs suivantes de $\Delta S'_{Ia-Ib}$

$$N-1 \quad \Delta S = 1,27 + 0,06 = 1,33 \text{ u.e} \quad (\text{trempé})$$

$$N-3 \quad \Delta S = 0,92 + 0,51 = 1,43 \text{ u.e} \quad (\text{refroidissement très rapide})$$

qui sont en bon accord, compte tenu des conditions de préparation des échantillons.

L'explication la plus simple des faits, est d'admettre qu'on n'a pas obtenu la phase I pure lors du refroidissement ; mais on ne peut pas écarter a priori l'hypothèse que la transformation désordre $\rightarrow$ ordre soit elle-même incomplète.

Le rapprochement entre les transitions ordre-désordre dans les alliages et les transitions ordre-désordre dans les cristaux moléculaires a été fait par Pauling (1930) et Fowler (1935) d'une part, par Frenkel (1935) d'autre part. Pour Pauling et Fowler les molécules en état de désordre sont dans un état rotation-

nel ; pour Frenkel la molécule ne peut prendre qu'un nombre limité d'orientations. C'est ce dernier cas, plus réaliste que nous avons considéré.

Frenkel considère que les molécules passent la plupart de leur temps à effectuer des oscillations rotationnelles (librations) autour de certaines orientations d'équilibre définies par le champ cristallin des autres molécules ; de temps en temps elles passent, au hasard, d'une orientation à l'autre.

Le fait que plusieurs orientations soient possibles peut être réalisé de deux manières : ou bien une orientation est plus probable que toutes les autres, ou bien toutes les orientations sont également probables. Energétiquement, ces deux situations se traduisent par l'existence d'un puits de potentiel plus profond que tous les autres (Figure III-7 cas 1) ou par des puits de potentiel de profondeur égale (figure III-7 cas 2).

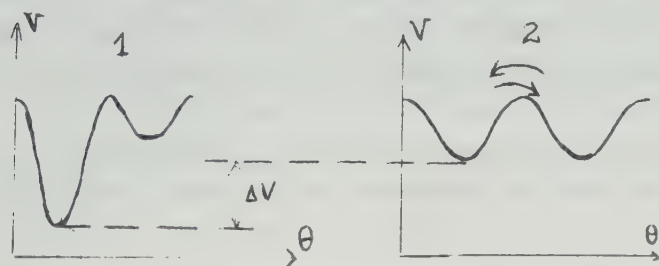


Figure III-7

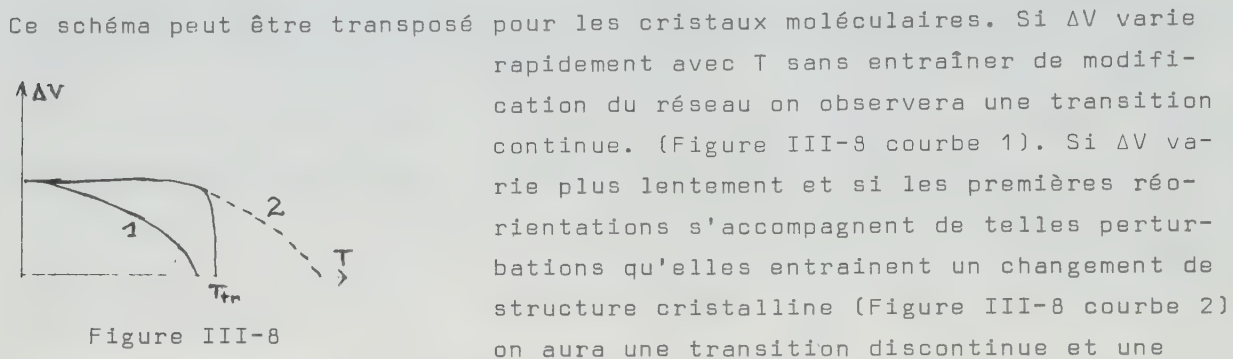
Selon le cas, le passage d'une molécule d'une orientation à l'autre sera accompagné (1) ou non (2) par une variation d'enthalpie, continue ou discontinue (Darmon 1967).

Si une des orientations est favorisée, toutes les molécules possèdent cette orientation au zéro absolu : Seul le minimum le plus bas est occupé. Quand la température augmente, l'agitation thermique devient plus forte et une fluctuation favorable peut amener la molécule dans une autre orientation, c'est-à-dire dans un minimum d'énergie plus élevée. Ce mouvement abaisse la barrière de potentiel séparant les deux minima, ce qui facilite le passage d'autres molécules dans la nouvelle orientation : le processus est dit coopératif. On en arrive plus ou moins progressivement à une température où les deux orientations, l'ancienne et la nouvelle sont également probables.

La localisation de cette température dépend de la "coopérativité" du mouvement, c'est-à-dire de la relation qui existe entre la température, le degré d'ordre et la différence d'énergie entre deux minima de potentiel.

Cette relation a surtout été étudiée pour les alliages qui ont servi de point de départ à Frenkel pour établir son modèle. Cependant les prévisions théoriques sur C_p sont en assez mauvais accord avec l'expérience (Bragg 1934 - Domb 1960 - Fowler 1939 - Guttman 1956).

L'existence ou l'absence d'une chaleur latente de transition peut également être interprétée à partir de la relation entre degré d'ordre et température (Frenkel 1946). Si on ne considère que l'ordre à grande distance, celui-ci varie assez rapidement avec T : la transition est continue, T_{tr} marquant l'établissement du désordre complet. Si on tient compte de l'ordre à courte distance, la transition peut être discontinue et accompagnée par une chaleur latente.



chaleur latente : à $T < T_{tr}$ l'ordre est presque parfait ; à $T > T_{tr}$ le désordre est complet. Le cas 1 rappelle la situation rencontrée dans l'acrylonitrile rapidement refroidi.

Mais nous avons déjà indiqué que la calorimétrie ne permet pas à elle seule de déterminer l'origine d'une transition de phase. Pour l'acrylonitrile nous disposons de quelques études relatives à la phase I dans son domaine de stabilité : constantes diélectriques, résonance magnétique nucléaire, diffraction des rayons X.

Cette dernière méthode a montré que l'AN cristallisait dans le système orthorhombique groupe spatial $Pn2_1a$ avec 4 molécules par maille, celles-ci occupant des positions fixes (Renaud 1968).

On définit en RMN un second moment théorique qui dépend des champs locaux existant autour d'une molécule donnée. Le calcul théorique de cette quantité fait intervenir deux contributions intra et intermoléculaires, proportionnelles à r_{ij}^{-6} ; où r_{ij} est la distance séparant un proton de ses voisins, ceux-ci faisant ou non partie de la même molécule. Si les molécules restent fixes dans leur réseau, le champ local qui les entoure ne varie pas dans le temps et on mesure le second moment théorique. Par contre, si les molécules changent d'orientation ou de position, le champ local prend une valeur moyenne faible et le second moment expérimental devient très inférieur au second moment théorique.

En utilisant les distances entre protons intermoléculaires données par

Renaud (1968) et les distances intramoléculaires de Reddy (1961) on trouve pour S_{th} : $10,44 \text{ gauss}^2$ (Darmon 1968). Or Mauclaire (1965) a observé expérimentalement $S = 3,57 \text{ gauss}^2$ à 180°K . Ceci est l'indication qu'il existe des réorientations dans la phase I de l'acrylonitrile à cette température. Dans ces conditions les positions fixes de Renaud doivent constituer des positions moyennes de la molécule.

Patte (1967) suppose également des réorientations pour rendre compte de ses mesures de constantes dielectriques dans le domaine de température envisagé.

Nos résultats ne permettent pas de préciser ces mouvements de réorientation. Nous pouvons seulement dire qu'il y a un rapport 2 entre le nombre des orientations discernables que peut occuper à tout instant la molécule de part et d'autre de la transition. Il est cependant possible que les orientations d'équilibre coïncident avec l'alignement des dipôles selon une ou deux directions.

Nos résultats peuvent donc être interprétés dans le cadre de la courbe 1 de la figure III-8 : non seulement on observe une transition continue se terminant à $112,4^\circ\text{K}$, mais encore l'existence d'une seule fréquence moyenne de vibration du réseau de part et d'autre de cette température montre que le réseau n'a pas été trop perturbé au cours de la transition.

b) Transition phase II - phase I

La variation d'entropie associée à cette transition est de $1,84 \text{ u.e}$. L'application de la loi de Boltzmann conduit pour le rapport W du nombre d'orientations discernables, à $W = 5/2$ ce qui est peu vraisemblable.

Nous avons vu au paragraphe précédent que la molécule d'AN possédait au moins deux orientations distinctes en phase I. Il nous semble donc beaucoup plus probable que la transition II-I corresponde également à $W=2$. L'ordre existant dans la phase II peut être le même que celui de la phase I piégée sans pour autant que les deux structures soient identiques. Le fait même que la phase II soit plus stable, implique un empilement moléculaire beaucoup plus compact dans cette phase (Kitaigorodskii 1965a). Des études de diffraction X faites sur monocristaux, ou des calculs du type de ceux effectués par Kitaigorodskii (1965a,b) permettant de calculer les énergies de réseau, devraient pouvoir préciser cette hypothèse.

Ne connaissant pas la structure de cette phase, nous ne pouvons pas calcu-

ler de second moment théorique. Notons cependant que la valeur observée à 90°K (Mauclaire 1965), soit 8 gauss², est supérieure au second moment théorique intramoléculaire, soit 6,8 gauss², ce qui permet de penser qu'il n'y a pas (ou peu) de réorientations à cette température.

S'il s'agit d'une transition ordre-désordre, elle ressort du cas 2 de la figure III-8 : on observe une chaleur latente, on change de réseau (changement de θ_D) et l'excès de chaleur spécifique expérimentale par rapport à une valeur théorique vraisemblable est faible quand $T < T_{tr}$, ce qui peut être relié au petit nombre de réorientations existant à ces températures.

A cette transition ordre-désordre, on peut associer ~~une~~ une variation d'entropie $R \ln 2 = 1.38$ u.e. La différence entre cette valeur et la valeur expérimentale de 1,84 u.e peut provenir d'un gain d'entropie de libration dû au changement de ^{réseau} ~~libration~~. En effet le puits de potentiel correspondant à une orientation privilégiée est non seulement plus profond mais plus étroit que les autres puits de potentiel (Darmon 1967). La fréquence de libration de la molécule dans un tel puits sera donc plus élevée que dans tous les autres. Lorsque la molécule pourra prendre plusieurs orientations sa fréquence de libration diminuera, ce qui se traduira par un gain d'entropie.

En utilisant les fréquences moyennes des modes du réseau que nous avons déterminées dans le calcul de la chaleur spécifique théorique, soit 102 cm⁻¹ ($\theta_D = 147^\circ K$) pour la phase I et 108,5 cm⁻¹ ($\theta_D = 147^\circ K$) pour la phase II, on aboutit à $\Delta S_{lib} = 0,66$ u.e à 164,3°K pour un oscillateur à 6 degrés de liberté. La somme, soit 2,04 u.e, est relativement proche du résultat expérimental 1,84 u.e d'autant plus que nous avons considéré dans le calcul que les fréquences de libration ne variaient pas avec la température, ce qui n'est certainement pas le cas (Cruickshank 1958 - Kitaigorodskii 1962-1966).

- 0 -

CHAPITRE IV

CHALEUR SPECIFIQUE DE QUELQUES VERRES PURS ET MIXTES

I.- Introduction

Nous avons vu au chapitre I que l'on pouvait rendre compte de la chaleur spécifique des verres en les considérant comme des cristaux désordonnés. Nous avons également montré comment la variation de l'entropie de configuration d'un liquide surfondu en fonction de la température, introduisait une température T_2 où cette entropie devenait nulle, ainsi que la relation qualitative entre la température de transition vitreuse expérimentale T_g et cette température hypothétique T_2 (Gibbs 1958).

Nous avons entrepris l'étude des verres pour rechercher une liaison entre les propriétés thermodynamiques et les possibilités de polymérisation en phase solide de monomères dispersés dans des matrices vitreuses. Nous avons été ^{amené,} par là même, à étudier les matrices pures, en particulier le Méthyl tétrahydrofuranne (MTHF) que nous avons réussi à obtenir à l'état cristallin. Il nous était donc possible de calculer, dans ce cas, l'entropie de configuration et d'en déduire la température T_2 prévue par Gibbs - Di Marzio (1958 - Gibbs 1960).

La relation entre T_g et T_2 n'est pas explicite dans la théorie originale. Pour trouver cette corrélation il faut faire appel à une extension de la théorie aux propriétés de transport des liquides surfondus. Adam et Gibbs (1965) ont développé un modèle statistique qui leur a permis de prévoir, pour ces liquides, une variation de la viscosité η avec la température selon une loi :

$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - S_c}\right)$ (1) où A et B sont des constantes et S_c l'entropie de configuration du liquide par rapport au verre.

En exprimant que S_c est une fonction logarithmique de la température, (1) devient : $\eta = A \exp\left(\frac{B'}{T \ln\left(\frac{T}{T_2}\right)}\right)$ (2) où A et B' sont des constantes et T_2 la température hypothétique recherchée.

Sous cette forme, (2) peut être rapprochée de formules empiriques qui existent déjà et en particulier de celle qui conduit à l'équation William - Landel - Ferry (1955) et qui est : $\eta = A_1 \exp\left(\frac{B_1}{T - T_0}\right)$ (3). Les deux relations (2) et (3) décrivent correctement le comportement de la viscosité dans le domaine de températures où on possède des données expérimentales (Greet 1966).

Pour des échelles de temps comparables, Greet a montré que T_g/T_2 variait linéairement avec $1/T_2$ et a trouvé l'expression $T_g = T_2 + 55^\circ\text{K}$ ($\pm 15^\circ\text{K}$).

L'expression d'Adam-Gibbs permet de calculer le rapport des temps de relaxation d'un liquide surfondu à différentes températures. Nous disposons de quelques valeurs de la viscosité du MTHF pur au voisinage de sa température de transition vitreuse. Nous pouvons donc essayer de tester l'expression d'Adam-Gibbs, ce qui n'a encore été fait que sur un petit nombre de liquides.

Les autres matrices pures (huile de paraffine, adipate de diisodécyle) que nous avons étudiées, présentent un intérêt beaucoup moins grand. Elles servent cependant de point de comparaison avec les mélanges. Dans ces derniers, nous avons pu retrouver les propriétés de la phase dispersée : dans quelques cas nous avons pu retrouver les résultats structuraux obtenus directement en microscopie électronique et étendre leurs conclusions à d'autres systèmes.

II.- Résultats expérimentaux

A. Verres purs

1) Méthyltetrahydrofuranne

a) Résultats

Le méthyltetrahydrofuranne (MTHF) de formule $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ donne facilement un verre, aussi bien lorsqu'il est pur que lorsqu'on lui incorpore une petite quantité de soluté. C'est dans ces dernières conditions qu'on a pu y observer après irradiation à basse température (Ronayne 1962 - Dainton 1965 - Smith 1965) la présence d'ions et d'électrons solvatés.

Nous avons opéré dans le calorimètre N-3 sur 14,26 g de produit (Eastman-Kodak, non purifié) soit 0,166 mole, en faisant varier les conditions de refroidissement. Nous avons constaté que par trempe (vitesse de refroidissement $74^\circ/\text{mn}$) ou refroidissement rapide ($0,73^\circ/\text{mn}$ dans la région de vitrification) nous obtenions un verre dont la T_g variait entre $92,0$ et $90,8^\circ\text{K}$. La chaleur spécifique apparente diminue à partir de 105°K et au-dessus de 115°K nous avons observé un dégagement de chaleur très important, que nous avons attribué à la recristallisation du verre : l'échantillon refroidi aussitôt après avoir présenté ce comportement ne montre plus les propriétés d'un verre mais celles d'un cristal. En particulier on observe la fusion à $139,4^\circ\text{K}$. Le point de fusion n'avait pas été déterminé précédemment. Nous avons reporté nos résultats sur la figure IV-1. Le

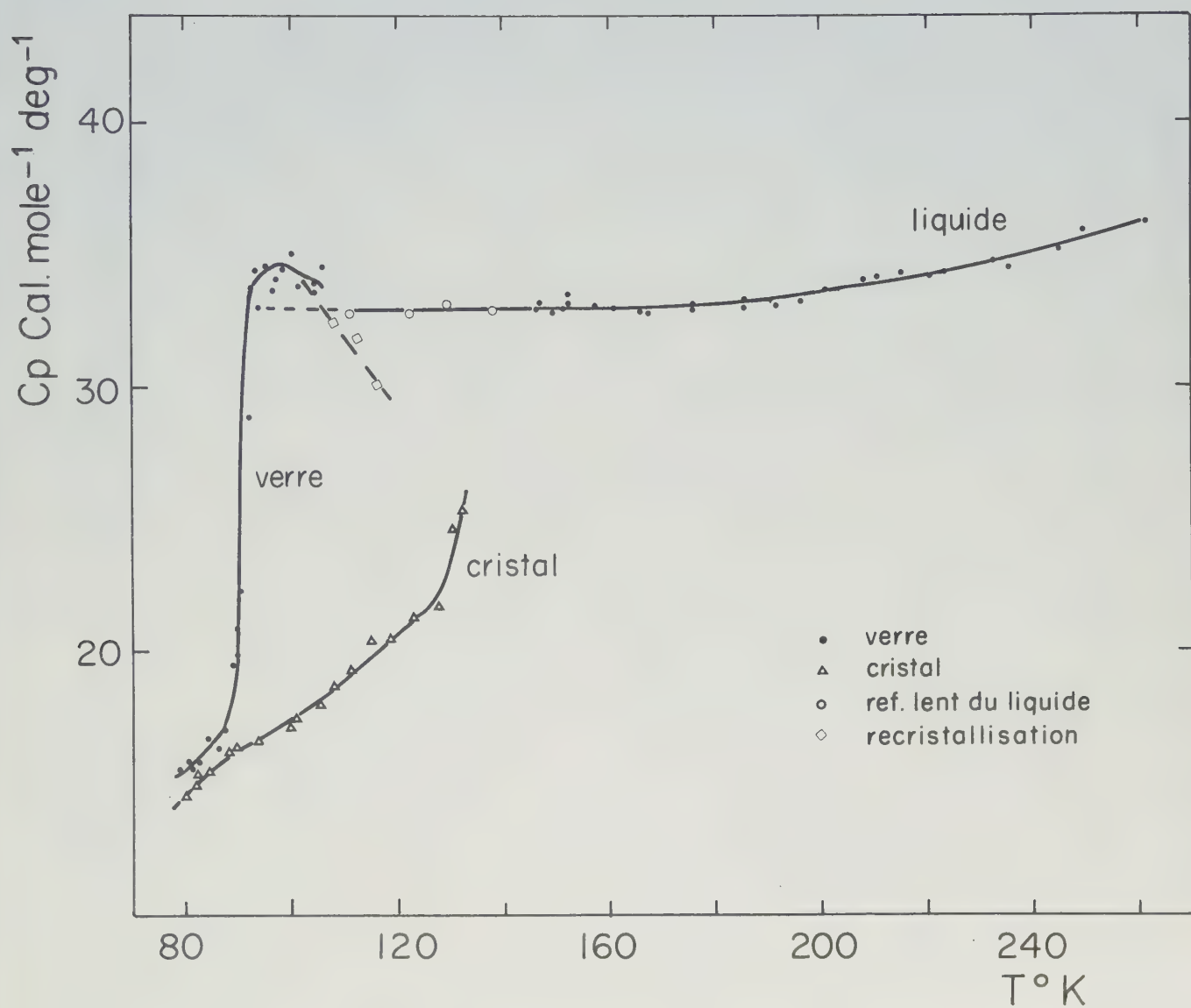


Fig. IV.1 — Méthyltétrahydro furanne

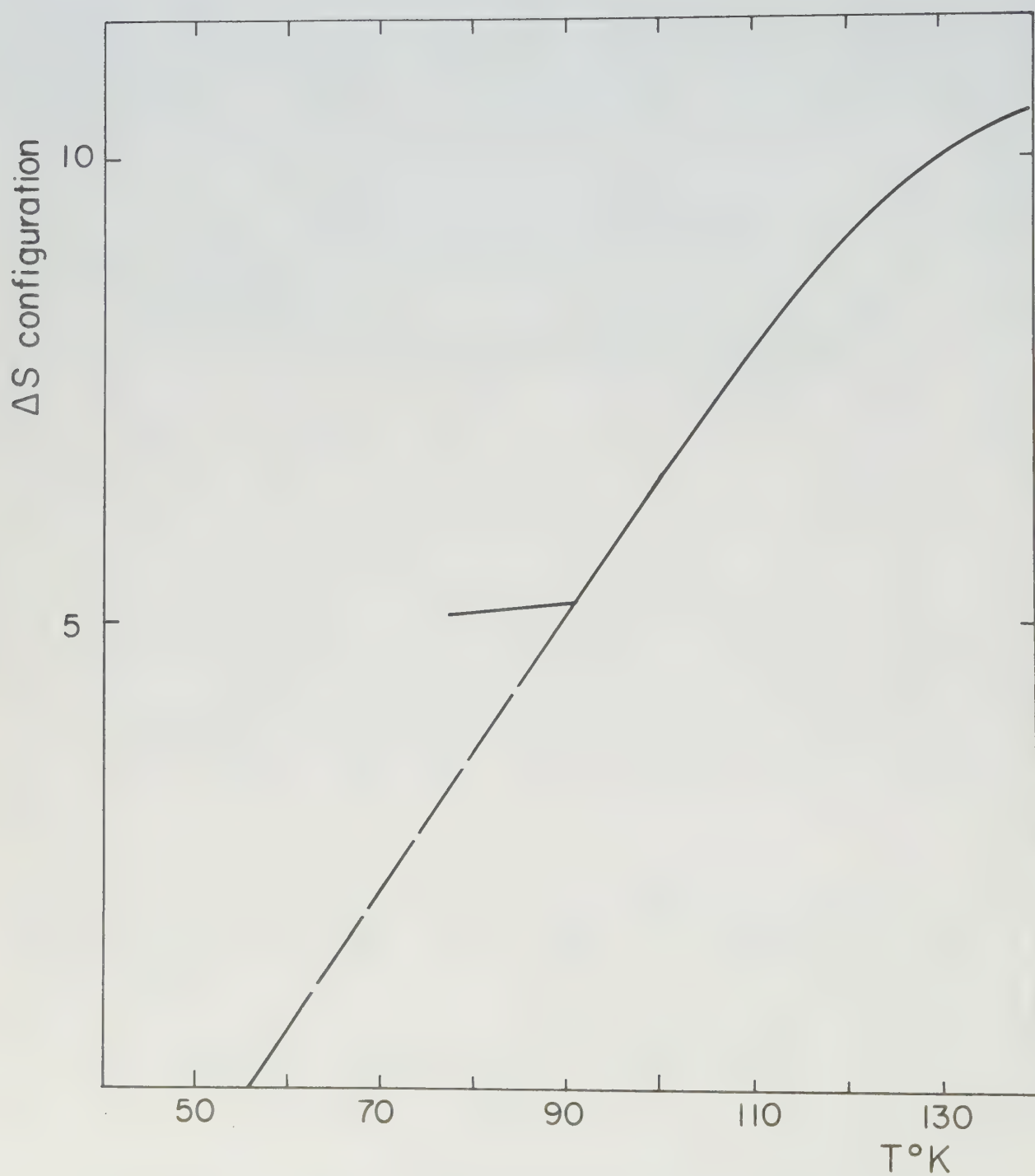


Fig. IV. 2 — Méthyltétrahydrofuranne — calcul de T_2

Tableau IV-I donne les valeurs de Cp interpolées de 10 en 10°.

TABLEAU IV-I

Chaleur spécifique du
Méthyltetrahydrofuranne

T°K	Cp Cal/mole/o	
	Cristal	Verre et liquide
80	14,55	15,50
90	16,25	26,0
100	17,30	34,4
110	18,95	33,8
120	20,65	32,9
130	23,90	32,9
140		32,9
150		32,9
160		32,9
170		33,0
180		33,05
190		33,20
200		33,45
210		33,65
220		34,10
230		34,60
240		35,0
250		35,55

Température de fusion = 139,4°K

Température de transition vitreuse = 90,8÷92°K

T₂ = 55,5°K

la température de fusion, l'entropie de configuration S_c est égale à l'entropie de fusion ΔS_f et calculer S_c à toute température en appliquant la loi de Kirchhoff.

$$S_c = \Delta S_f - \int_T^{T_m} \frac{Cp(\text{amorphe}) - Cp(\text{cristal})}{T} dT$$

Le résultat du calcul est représenté sur la figure IV-2 : on peut constater que la transition vitreuse est marquée par une stabilisation de S_c aux alentours

Nous avons mesuré la chaleur de fusion du MTHF : ΔH_f = 1467±2 cal/mole à laquelle correspond une entropie de fusion ΔS_f = 10,52 u.e. Au cours de ces expériences nous avons évalué à 0,32 moles % le pourcentage d'impuretés (Tunnicliff 1955) : cette valeur élevée est à attribuer au fait que ce composé s'est oxydé malgré la présence de 0,08 moles % d'hydroquinone (inhibiteur d'oxydations).

b) discussion

Calcul de T₂

Nous avons utilisé les résultats relatifs du liquide en équilibre thermodynamique métastable pour déterminer T₂ à partir de nos expériences. L'entropie de configuration S_c est la différence d'entropie entre l'état liquide et l'état vitreux. Mais la différence d'entropie entre l'état cristallin et l'état vitreux est faible puisqu'elle n'est due qu'à une petite différence entre les températures de Debye des réseaux (cf. chapitre I). De plus la théorie de Gibbs permet de dire que le nombre des configurations de l'état vitreux est beaucoup plus petit que celui de l'état liquide. En première approximation on pourra donc considérer qu'à

de 91°K. Pour obtenir T_2 nous avons extrapolé vers les basses températures la courbe $\Delta S_c = f(T)$ obtenue pour $T > T_g$: on obtient $S_c = 0$ à 55,5°K.

Il existe pour le MTHF entre T_2 et T_g la relation $\frac{T_g}{T_2} = 1,64$ alors que Greet (1966) prévoit un rapport 1,98. L'écart : 17 % est du même ordre de grandeur que celui observé pour le n-propanol (23%) qui possède également une transition vitreuse située à des températures plus basses que d'ordinaire. Comme le laisse supposer Greet, les liquides à T_g bas doivent présenter au voisinage de T_g une variation de viscosité en fonction de la température différente de celles observées habituellement. Il existe trop peu de mesures relatives à ces liquides pour vérifier cette hypothèse.

Entropie de configuration théorique

La théorie de Gibbs-Di Marzio a été élaborée pour des polymères de poids moléculaire élevé. On peut cependant essayer de l'étendre aux liquides associés en les considérant comme des pseudo polymères groupant en moyenne $\tilde{X}$ molécules par "chaîne". Dans la mesure où les relations entre les différents paramètres de la théorie, établies pour les polymères vrais par Eisenberg (1966) et Maocanin (1966) restent valables pour les liquides associés, on trouve que l'entropie de configuration S_c s'annule à $T_2 = 53^\circ\text{K}$ si $\tilde{X} = 5$ ou à $T_2 = 70^\circ\text{K}$ si $\tilde{X} = 6$.

En gardant $\tilde{X} = 5$, le calcul montre que $S_c = 1,4$ u.e. à $T_g = 91^\circ\text{K}$ alors que l'expérience (Figure IV-2) donne $S_c = 5,1$ u.e.

Le désaccord entre valeurs expérimentales et calculée de S_c à T_g ne provient pas seulement des hypothèses nécessaires au calcul (voir Chapitre I) ou des valeurs numériques données aux divers paramètres. Il y a en outre de fortes chances pour que le passage du verre au liquide soit marqué par un gain d'entropie de libration dû à la forme différente des puits de potentiel pour chaque orientation possible de la molécule : les orientations de grande énergie potentielle n'étant possibles qu'en phase liquide, les molécules y libreront avec des fréquences moins élevées : une différence de fréquence de 20 cm^{-1} se traduira par $\Delta S \approx 2$ u.e. De ce calcul on peut retenir la petite valeur de $\tilde{X}$ qui est comparable à celle que donne Brot (1957) dans le cas des alcools.

Propriétés de transport

La méthode d'Adam (1965) permet de calculer les variations de viscosité associées aux variations de température. La comparaison avec les valeurs expérimentales (Greenspan 1966) fait apparaître un désaccord profond. En particulier

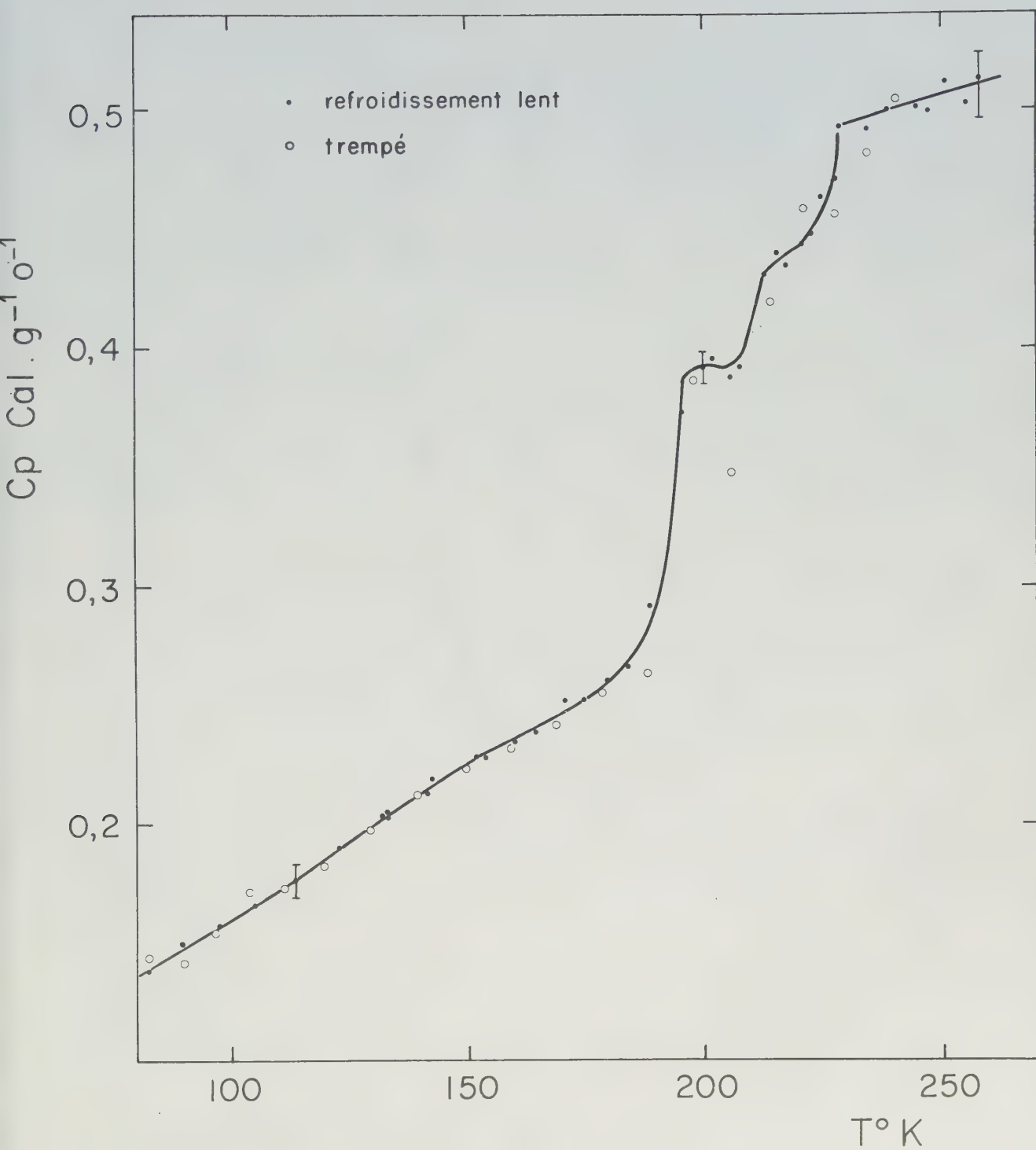


Fig. IV. 3 — Huile de paraffine.

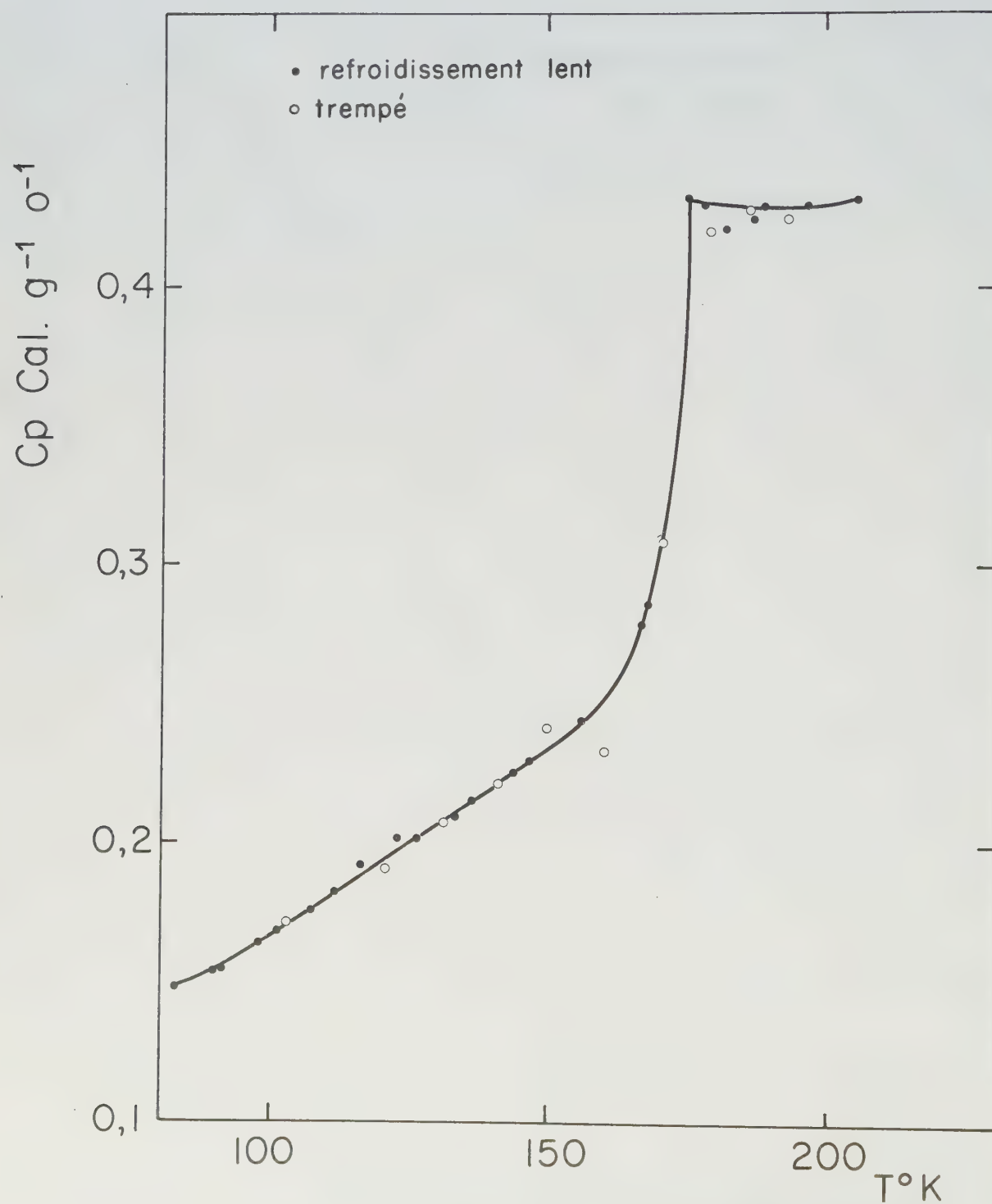


Fig. IV. 4 — Adipate de diisodécyle pur

la viscosité calculée à $T=T_g$ est voisine de 10^{11} poises soit une valeur 100 fois plus petite que les valeurs habituelles (10^{13} poises).

c) Conclusion

La prévision des valeurs absolues de l'entropie de configuration ou de la variation de viscosité avec la température, que l'on peut faire en utilisant pour un liquide associé comme le MTHF, le modèle de Gibbs établi pour des polymères vrais n'est pas conforme à l'expérience. Une des raisons essentielles du désaccord doit résider dans la nature différente des forces qui relient dans un cas deux molécules associées et dans l'autre deux motifs consécutifs d'une chaîne polymérique.

2) Huile de paraffine

Cette huile (Esso - Touzart et Matignon) est obtenue par hydrogénation sous pression d'une fraction de pétrole distillée aux alentours de 180°C . Elle est constituée par un mélange à poids égal d'hydrocarbures naphthéniques substitués et de paraffines branchées. Son poids moléculaire moyen est de 380 ($\text{C}_{27} \text{H}_{56}$).

Nous avons opéré sur 14,346 g de produit, dans le calorimètre N-3 .

On observe à partir de 190°K une certaine irréproductibilité des chaleurs spécifiques si on considère l'ensemble des points expérimentaux provenant de plusieurs expériences. Par contre, si on examine séparément les résultats de chaque expérience on trouve une succession de paliers séparés par des montées brutales de la chaleur spécifique : au refroidissement, les divers constituants de l'huile se sont plus ou moins ségrégués et on observe lors du réchauffement une suite de transitions vitreuses relatives aux trois composants principaux du mélange. Ce sont les résultats relatifs à une trempe et à un des refroidissements lents que nous avons reportés sur la figure (IV-3). Le Tableau IV-II donne les valeurs de chaleur spécifique (refroidissement lent) de 10 en 10°K .

Tchiboukdjian (1964) avait précédemment observé une transition vitreuse "globale" en résonance magnétique nucléaire : la largeur de raie diminuait assez brusquement à partir de 200°K et atteignait des valeurs proches de zéro aux alentours de 230°K .

3) Adipate de diisodécyle

Ce composé est un mélange d'isomères préparé par la British Petroleum.

TABLEAU IV-II

Chaleur spécifique
de l'huile de paraffine

T°K	Cp cal/g/o
80	0,135
90	0,146
100	0,158
110	0,172
120	0,185
130	0,198
140	0,212
150	0,223
160	0,236
170	0,250
180	0,260
190	0,294
200	0,390
210	0,405
220	0,442
230	0,492
240	0,496
250	0,508
260	0,524

TABLEAU IV-III

Chaleur spécifique
de l'Adipate de diisodécyle

T°K	Cp cal/g/o
80	0,144
90	0,155
100	0,167
110	0,179
120	0,193
130	0,206
140	0,220
150	0,232
160	0,252
170	0,304
180	0,426
190	0,427
200	0,431

L'étude a été faite dans le calorimètre N-3 sur 15,173 g de produit. Les résultats sont donnés sur la figure IV-4 et dans le tableau IV-III.

Comme on peut s'y attendre, Tg diminue avec la vitesse de refroidissement : pour un échantillon trempé Tg=172,2°K, et pour un échantillon refroidi lentement Tg=170,2°K.

B. Mélanges Monomères - Matrice vitreuse

1) Huile de paraffine + Méthacrylate de méthyle (MAM)

Les propriétés physiques du mélange huile de paraffine + méthacrylate de méthyle ont été étudiées par différentes techniques. En particulier, Spritzer (1965a - 1965b) a montré par microscopie électronique et optique, que lors du refroidissement il y avait demixtion au moins partielle de la matrice et du monomère. Celui-ci se trouvait être dispersé en gouttelettes dont la taille variait avec la concentration. Spritzer observa un abaissement de la température de cristallisation de ces gouttelettes qui était fonction de la concentration du monomère et donc de la dimension des gouttelettes. Lorsque la concentration devenait inférieure à 20 % la cristallisation n'avait pas lieu.

D'autre part Tchiboukdjian (1964) a signalé la présence des 170°K d'une raie

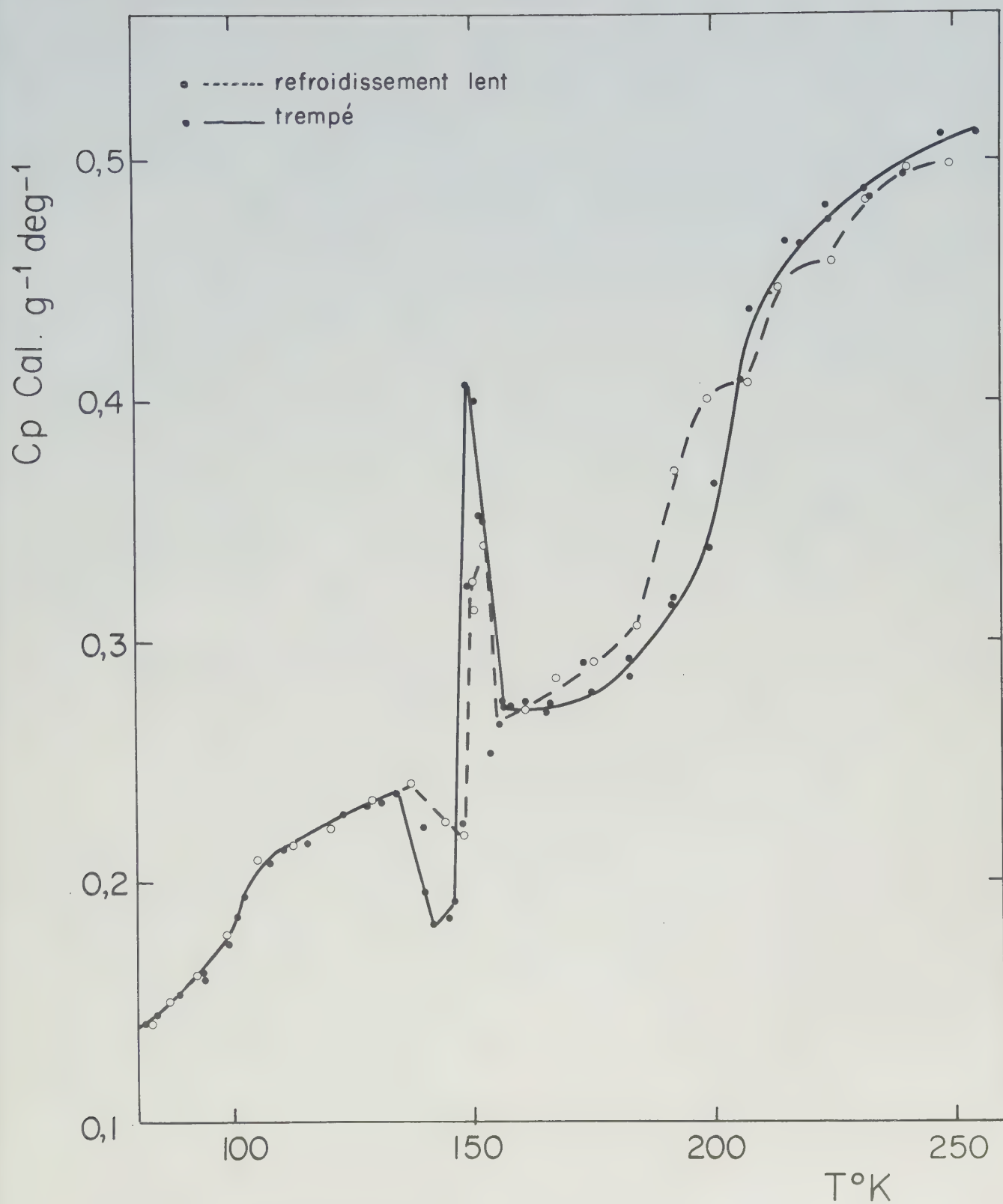


Fig. IV. 5 – Méthacrylate de méthyle + huile de paraffine.

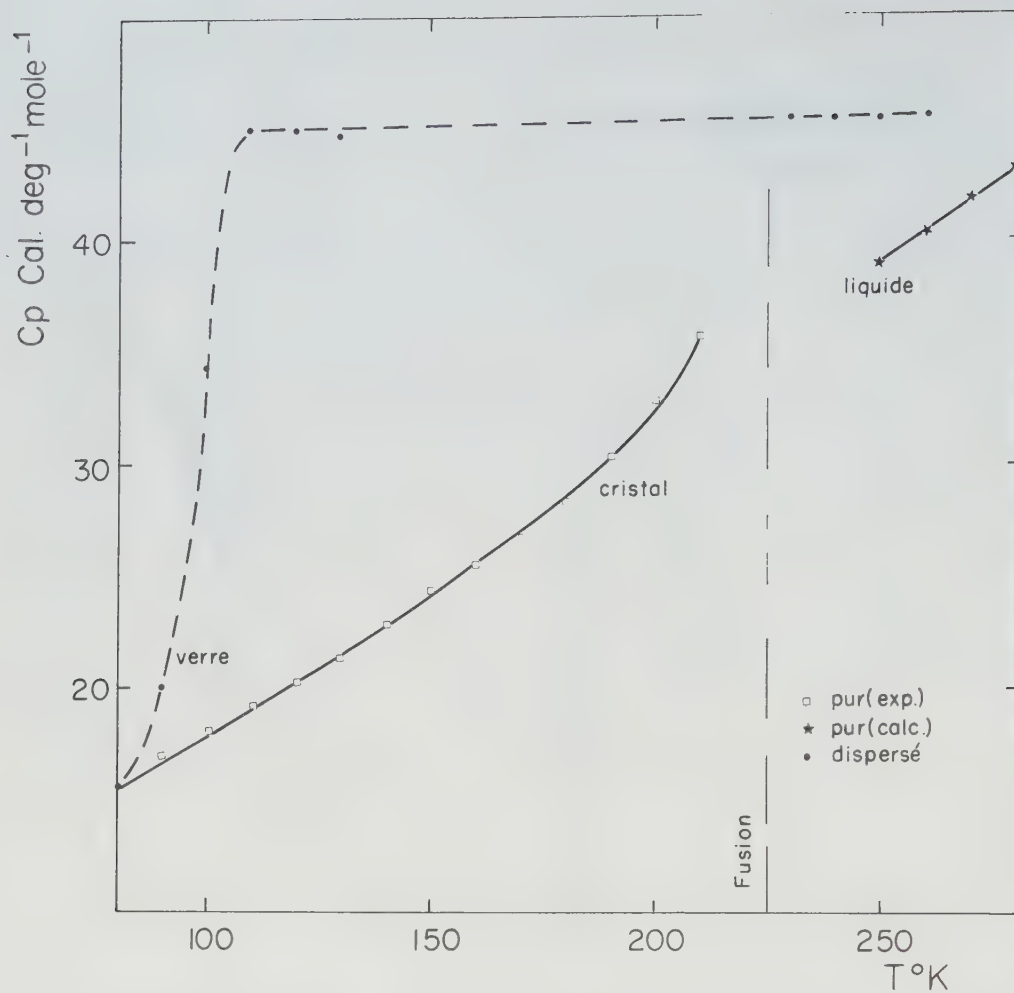


Fig.IV. 6 – Méthacrylate de méthyle

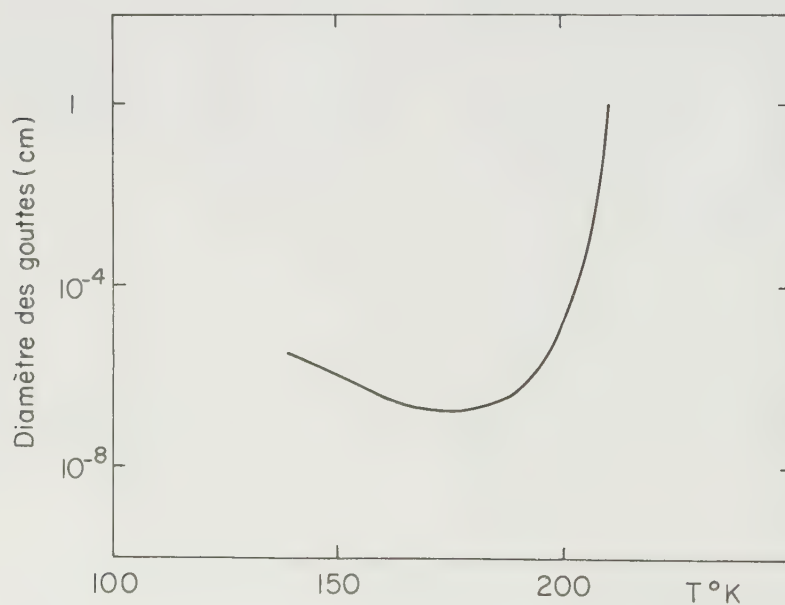


Fig.IV. 7 – Température d'apparition de la fréquence critique de nucléation en fonction de la taille des gouttes

RMN étroite qui se superpose à la bande large du verre rigide.

a) Résultats expérimentaux

Le mélange que nous avons étudié dans le calorimètre N-3 comportait 2,181 g MAM dans 12,366 g de paraffine, soit une concentration en poids de 15 % en MAM.

Quel que soit le mode de refroidissement, nous avons observé un dégagement de chaleur centré autour de 143°K, suivi par une absorption d'énergie dont le maximum se situait à 149°K (Figure IV-5).

Pour les échantillons refroidis lentement on peut distinguer les trois transitions correspondant à celles rencontrées dans l'huile pure à 190,7 , 211,7 et 231,5°K. Les échantillons refroidis plus ou moins rapidement ne montrent qu'une seule transition située entre 203 et 204,5°K selon la vitesse de refroidissement.

Ce qui est important, est que l'on n'observe jamais d'absorption de chaleur aux alentours de 225°K, température de fusion du MAM : on peut donc en conclure que le MAM dispersé se trouve à l'état de liquide surfondu à cette température.

Il faut alors attribuer le processus exothermique à la recristallisation d'une partie des gouttelettes de MAM et le processus endothermique à une fusion.

b) Discussion

Capacité calorifique du MAM dispersé

Si l'on soustrait la contribution de l'huile de paraffine des résultats obtenus pour le mélange, on obtient une série de valeurs (figure IV-6) relatives au MAM dispersé tel qu'il se présente dans le produit étudié ; on constate l'existence d'une transition vitreuse vers 100°K. La chaleur spécifique du verre de MAM ($T < 100^\circ\text{K}$) tend aux basses températures vers la valeur observée par Sochava (1958) pour le MAM cristallin, comme on le voit sur la figure (IV-6). La détermination de la C_p du liquide dispersé est plus difficile à faire : d'une part il y a dégagement et absorption de chaleur entre 140 et 150°K et d'autre part la transition vitreuse du mélange couvre un grand intervalle de températures. Les valeurs que nous avons obtenues pour la chaleur spécifique du liquide entre 110 et 260°K sont voisines de $44 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. La comparaison avec les résultats relatifs au liquide pur est également difficile car on ne dispose de mesures qu'au-dessus de 300°K (Erdős 1953). Melia (1962) a extrapolé linéairement les résultats d'Erdős vers les basses températures et prévoit pour le liquide à 240°K $C_p = 37,6 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. Mais les liquides présentent souvent une variation de C_p en fonc-

tion de la température beaucoup plus lente que celle admise par Melia. Nos propres résultats, extrapolés vers les hautes températures conduisent à 48 cal deg⁻¹ mole⁻¹ à 300°K contre 46,0 cal deg⁻¹ mole⁻¹ effectivement observés. Vu les incertitudes de la détermination de Cp, l'accord paraît satisfaisant.

Vitrification et cristallisation du MAM dispersé

Nous examinerons ce problème dans le cadre d'une théorie de la nucléation et de la croissance de cristaux à l'intérieur d'un liquide, telle qu'elle a été élaborée par Turnbull et coll. (Turnbull 1952 - 1956 - 1958 - 1960 - 1965). Nous avons déjà utilisé un certain nombre des résultats de cette théorie à propos de la recristallisation de l'acrylonitrile, mais l'exposé actuel sera beaucoup plus détaillé.

La fraction x d'un liquide qui a cristallisé dans le temps t pendant lequel on a séjourné à la température T de cristallisation, peut être représentée par une équation du type : $x = 1 - \exp \left(-\left(\frac{\pi}{3}\right) I u^3 t^4 \right)$ (1) où u est la vitesse de cristallisation et I la fréquence de nucléation.

Cette équation a été établie en supposant d'une part que la chaleur de cristallisation se dissipe assez rapidement pour que la température reste constante et d'autre part que la fréquence de nucléation ne varie pas au cours du temps.

La nucléation peut être homogène, c'est-à-dire se faire à l'intérieur du liquide, ou hétérogène, c'est-à-dire à la surface de contact entre une impureté et le liquide de départ.

Dans le premier cas, on a pour l'état stationnaire :

$$I = \frac{nD'}{a_0^2} \exp \left(-\frac{W^*}{kT} \right) \quad (2) = nK \exp \left(-\frac{W^*}{kT} \right) \quad (2')$$

où : n = nombre de molécules de la phase liquide,

a_0 = diamètre moyen de la molécule

D' = constante de vitesse, ayant les dimensions d'un coefficient de diffusion, gouvernant le passage des molécules à travers l'interface liquide-germe

cristallin. Dans ces conditions K a les dimensions d'une fréquence de passage à cet interface.

W^* = barrière thermodynamique à la nucléation, résulte du travail nécessaire à la création de l'interface liquide-cristal. Pour des germes sphériques on peut écrire $W^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$ (3) où σ est la tension interfaciale liquide-cristal et $\Delta G_v = \Delta S \Delta T$ est le changement d'énergie libre par unité de volume accompagnant la cristallisation.

Nous avons déjà vu la forme de la variation de I avec T, qui se caractérise par l'existence d'un maximum entre 0,5 et 0,8 T_{fus} .

Si la nucléation est hétérogène, le problème peut être traité de façon analogue en considérant une barrière thermodynamique $W_s^* = W^* f(\theta)$ et un facteur préexponentiel égal approximativement à n_s ; $f(\theta) = \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{4}$ avec θ = angle entre le noyau et la surface de l'impureté; n_s représente le nombre de molécules situées à la surface du germe.

La cristallisation ne peut avoir lieu que si la vitesse de croissance d'un germe est supérieure à une valeur critique $u = 10^{-7}$ cm sec⁻¹ et (ou) si la fréquence de nucléation est suffisante pour permettre la création de germes stables : $I \approx 10^{-2}$ sec⁻¹ cm⁻¹.

L'estimation des différents paramètres qui entrent dans ces équations, n'est généralement pas possible indépendamment des expériences de cinétique de cristallisation. On a cependant montré empiriquement que $\sigma = \frac{\alpha \Delta H_f}{N_A V_s^{1/3}}$ (4) où N est le nombre d'Avogadro, ΔH_f la chaleur de fusion, et α un coefficient numérique compris entre 0,2 et 0,5 pour les composés organiques.

La variation de la fréquence de nucléation avec le nombre de molécules constituant la phase liquide avait été invoquée par Spritzer (1965a) pour expliquer l'abaissement de la température de cristallisation du MAM en fonction de la concentration des mélanges en monomère.

Nous avons repris le problème de façon plus quantitative afin de rechercher les raisons du comportement observé dans nos expériences : dégagement d'énergie à 143°K que nous avons attribué à une recristallisation, et absorption de chaleur à 149°K que nous avons associée à une fusion.

Les lois de la capillarité permettent de relier le point de fusion

Si on adopte la première explication, on ne peut plus rendre compte de la température de fusion des cristallites en conservant à ceux-ci des dimensions raisonnables.

Nous avons donc adopté la seconde, pour laquelle nous avons trouvé une justification supplémentaire dans le fait que le MAM est partiellement soluble dans l'huile de paraffine ($\approx 5\%$). Or Turnbull (1952) a montré que des gouttelettes de mercure, recouvertes par différents composés, et mises en suspension dans un mélange huile de silicone + agent oxydant, ne cristallisaient de façon homogène que si leur surface empêchait toute réaction entre le mercure et le milieu dispersant.

Le nombre n_g de molécules à la surface d'une goutte a été calculé en assimilant l'aire d'une molécule à celle d'un carré d'arête égale au diamètre moléculaire. La fréquence de passage à l'interface liquide-germe cristallin a été évaluée en adoptant les mêmes approximations que Turnbull (1960). Ces approximations nous ont permis de calculer la température d'apparition de la fréquence de nucléation critique en fonction du diamètre des globules supposés sphériques. (Fig IV-7). La courbe obtenue est la réplique pour n des courbes $I=f(T)$ à n constant.

La variation expérimentale de la température de cristallisation ne suit pas exactement la courbe obtenue. Ceci tient essentiellement à ce que celle-ci est relative à une I critique, et que la cristallisation réelle fait intervenir la vitesse de croissance du germe qui va diminuer avec la température : une goutte ne pourra cristalliser à une température donnée que si, d'une part, elle a un diamètre supérieur au diamètre critique et si, d'autre part, la vitesse de croissance du germe est suffisante.

Nous avons opéré tous nos refroidissements avec une échelle de temps beaucoup plus grande que celle employée par Spritzer. Nous avons donc cristallisé une partie du monomère au cours du refroidissement : ceci est prouvé par le fait que le pic endothermique est supérieur au pic exothermique, l'excès étant plus grand dans le cas du mélange refroidi lentement. La proximité des deux maxima ne nous permet pas de calculer quantitativement la proportion de phase cristalline.

On s'explique cependant assez mal la recristallisation observée à 143°K sauf si l'on considère qu'il existe une certaine probabilité pour que la nucléation puisse s'effectuer même si on se trouve en-dessous de la fréquence critique. Une observation analogue (température de recristallisation d'un

verre inférieure à la température de cristallisation spontanée) avait d'ailleurs été faite par de Nordwall et Staveley (1956).

Notons pour terminer que la recristallisation avait été observée par Papisov et coll. (1965) dans un échantillon préparé par condensation de vapeur sur une paroi froide et étudié en analyse thermique différentielle. La taille des cristaux devait certainement être plus grande puisqu'ils en ont observé la fusion vers 220°K .

Raie étroite en RMN

Nos résultats nous permettent d'attribuer aux mouvements du MAM liquide la raie étroite observée par Tchiboukdjian (1964) à $T > 170^{\circ}\text{K}$. Cette température correspond aux premiers mouvements à l'intérieur du verre : il peut donc s'agir du début de la diffusion des molécules de MAM contenues dans une gouttelette vers l'huile de paraffine ou bien de mouvements à l'intérieur même de la goutte. Nous pensons que cette raie est associée au MAM inclus dans un globule plutôt qu'au MAM dissous dans l'huile, car l'intensité du signal augmente avec la concentration : or la concentration du monomère dissous est à peu près constante.

On peut également lier aux mouvements d'une molécule à l'état liquide les réorientations postulées par Reinisch (1963) pour interpréter ses résultats sur la constante diélectrique du mélange à 195°K.

2) Huile de paraffine + chlorure de vinyle

a) Résultats expérimentaux

Nous avons effectué les mesures pour deux concentrations au chlorure de vinyle (CV) en utilisant le calorimètre N-3.

Le mélange à 11% en poids de CV comportait 1,488 g CV pour 13,326 g d'huile. Les résultats obtenus pour deux vitesses de refroidissement différentes sont données figure (IV-8). On peut remarquer le grand intervalle de température qui sépare les températures de transition vitreuse du mélange trempé ($T_g = 171^{\circ}\text{K}$) et du mélange lentement refroidi ($160,5^{\circ}\text{K}$). On note également une petite absorption de chaleur aux alentours du point de fusion du monomère pur ($119,9^{\circ}\text{K}$) lorsque l'échantillon a été trempé.

Le mélange à 21% CV comportait 12,470 g d'huile et 3,391 g de monomère. Les résultats reportés sur la figure (IV-8) montrent que l'absorption de chaleur près de T_{fus} est beaucoup plus importante que dans le cas précédent et qu'elle

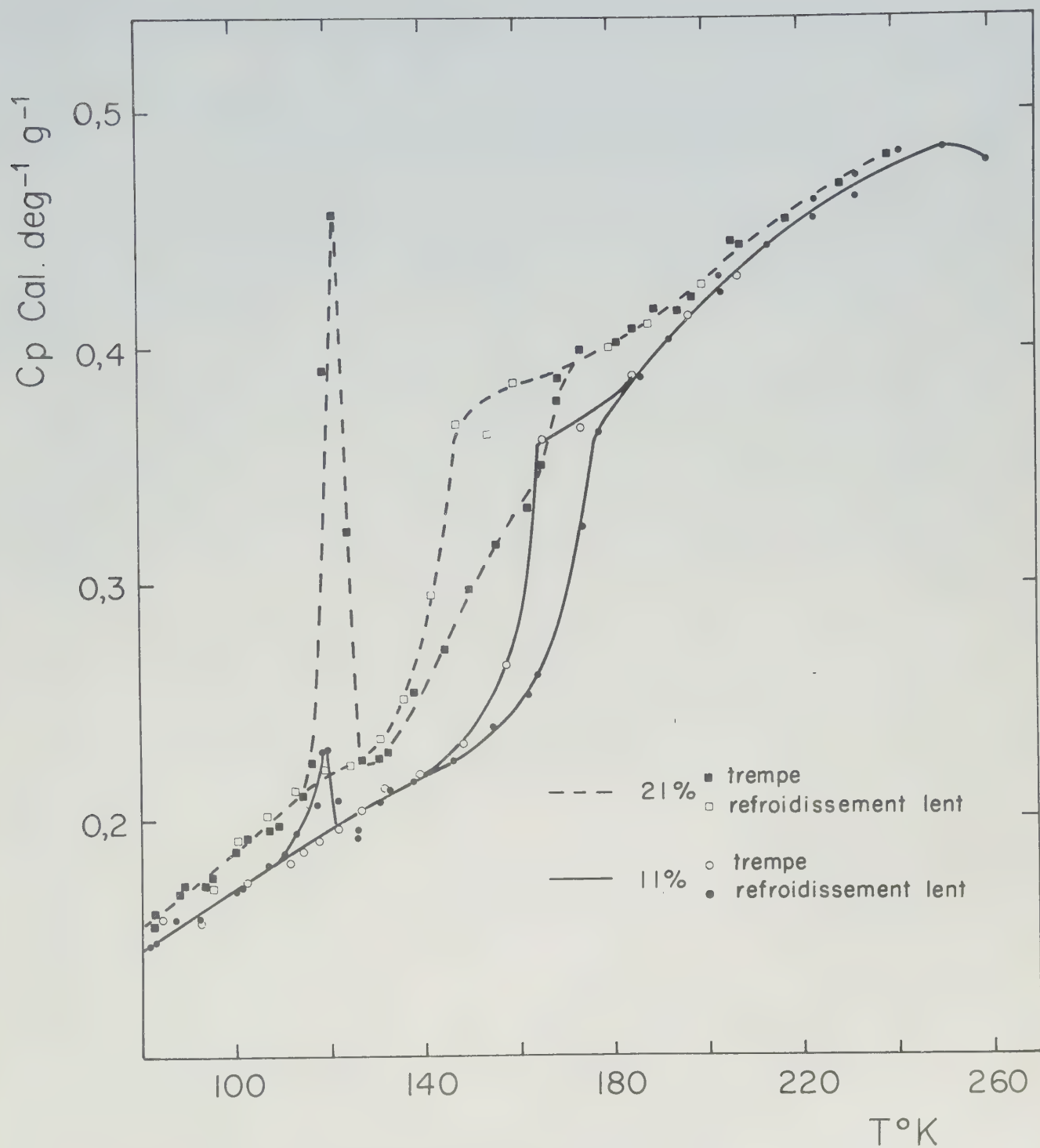


Fig. IV. 8 — Huile de paraffine + chlorure de vinyle

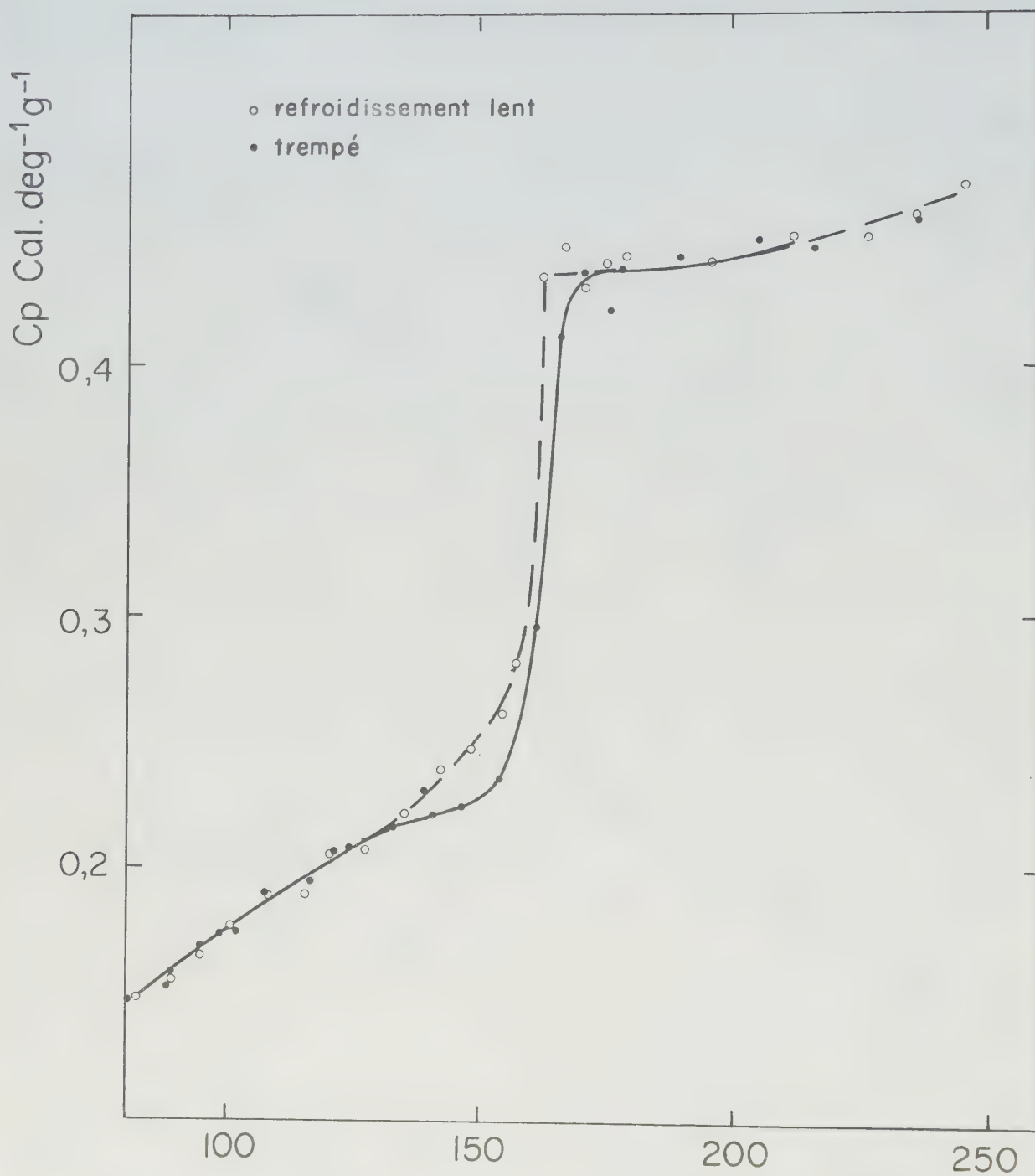


Fig. IV.11 — Adipate de diisodécyle + chlorure de vinyle. 6,1 %

n'est observable qu'après une trempe du spécimen. La T_g est passée à $141,6^\circ\text{K}$ pour un refroidissement lent et à 152°K pour une trempe.

b) Discussion

La seule explication possible de l'absorption de chaleur au voisinage de 119°K est d'admettre la fusion de cristallites formés lors du refroidissement. La comparaison de l'enthalpie de fusion de ces cristallites à l'enthalpie de fusion que l'on aurait dû observer si tout le monomère avait été présent sous forme cristalline, montre que l'on a cristallisé entre 19,8 et 25,1% du CV présent dans le mélange à 21%, et entre 8,4 et 11,7% du CV présent dans le mélange à 11%.

Le fait qu'il se forme des cristaux uniquement par trempe du mélange est extrêmement paradoxal. Dans tous les verres binaires minéraux on a observé le comportement opposé : s'il y a démixtion à un moment donné, la lenteur du processus de refroidissement favorisera, d'une part, la formation et la croissance des germes cristallins et permettra, d'autre part, l'obtention de grands domaines plus riches en un des constituants, ce qui facilite encore la cristallisation.

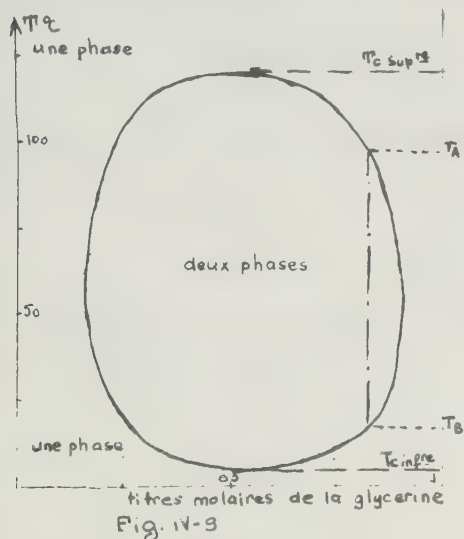
On connaît cependant des systèmes binaires où il existe deux températures critiques de démixtion pour une seule concentration : tel est le cas, par exemple,

du mélange glycérine-m-toluidine (Timmermans, cité par Prigogine 1950) représenté figure (IV-9).

Si l'on admet l'hypothèse que le système huile de paraffine + CV appartient à cette classe, une interprétation de nos résultats est possible.

On sait, en effet, que la température de vitrification est d'autant plus basse que la vitesse de refroidissement du liquide a été plus faible. Si l'on suppose que pour une con-

centration donnée, la zone de coexistence de deux phases séparées ait sa température de dissolution inférieure T_B située entre $T_{g_{RL}}$ et T_{g_T} , on peut en conclure qu'une trempe maintiendra le système dans un état ségrégré alors qu'un refroidissement lent aura permis à la solubilisation de se faire à T_B (figure (IV-10).



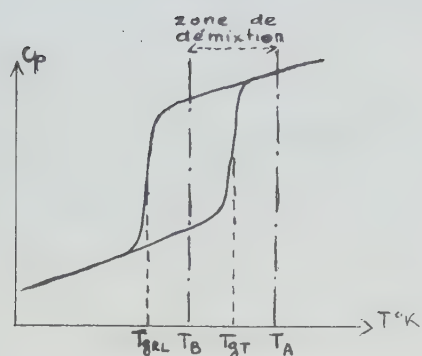


Fig. IV-10

La localisation exacte de T_B par rapport à T_{gT} déterminerait dans ce cas la proportion de CV présente sous forme cristalline : les sens de variation de T_B et de T_{gT} permettent de dire que cette proportion doit être plus faible pour un mélange plus pauvre en CV.

Nous avons d'autre part constaté que l'abaissement du point de fusion du CV pur (déterminé par la température du maximum ^{de} C_p) était plus important dans le mélange à faible concentration. Nous en avons déduit la taille moyenne des globules de CV de la manière suivante :

Grâce à l'expression empirique pour σ vue au paragraphe précédent (équation (4) et en prenant $\alpha=0,4$ on peut calculer $\sigma_{CV}=3,66 \times 10^{-7} \text{ cal cm}^{-2}$. En substituant cette valeur dans l'équation (5) vue plus haut : $\ln \frac{T'}{T_{fus}} = \frac{-\sigma A}{\Delta H_f}$ et en adoptant $\Delta H_f=1190 \text{ cal mole}^{-1}$ (Lebedev 1967a) nous obtenons les résultats ci-dessous :

Pour le mélange à 11% CV, où $T' = 118,8^\circ\text{K}$ il vient $\emptyset = 0,12 \mu$

Pour le mélange à 21% CV ($T' = 119,1^\circ\text{K}$) on calcule $\emptyset = 0,18 \mu$

La taille des cristallites diminue donc avec la concentration en CV, résultat auquel on pouvait s'attendre.

3) Adipate de diisodécyle - chlorure de vinyle

Nous avons étudié un mélange à 6,7% en poids de CV (14,096 g adipate de diisodécyle et 1,015 g CV) dans le calorimètre N-3. Les résultats reportés figure (IV-11) ne montrent aucune anomalie dans la région de fusion du CV. T_g varie de 163,8 pour l'échantillon trempé à 160,2°K pour l'échantillon refroidi lentement.

4) Adipate de diisodécyle - Acrylonitrile

Notre étude a porté sur un échantillon comprenant 2,407 g AN pour 11,722 g d'adipate soit une concentration en AN de 17% en poids. Les résultats sont donnés figure (IV-12). On ne remarque pas de variation de C_p pouvant être liée à la transition ou à la fusion du monomère.

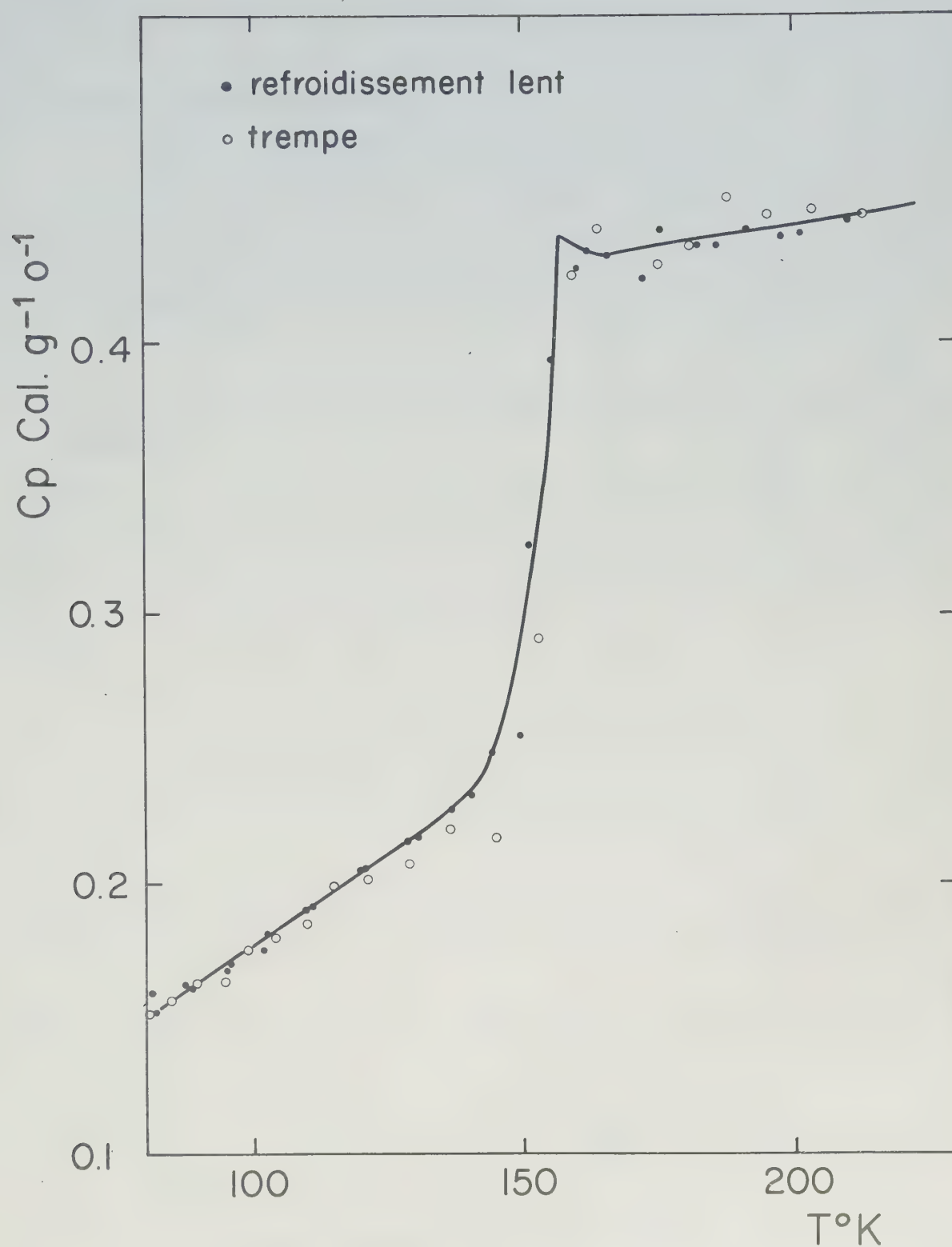


Fig. 12— Adipate de diisodécyle + Acrylonitrile

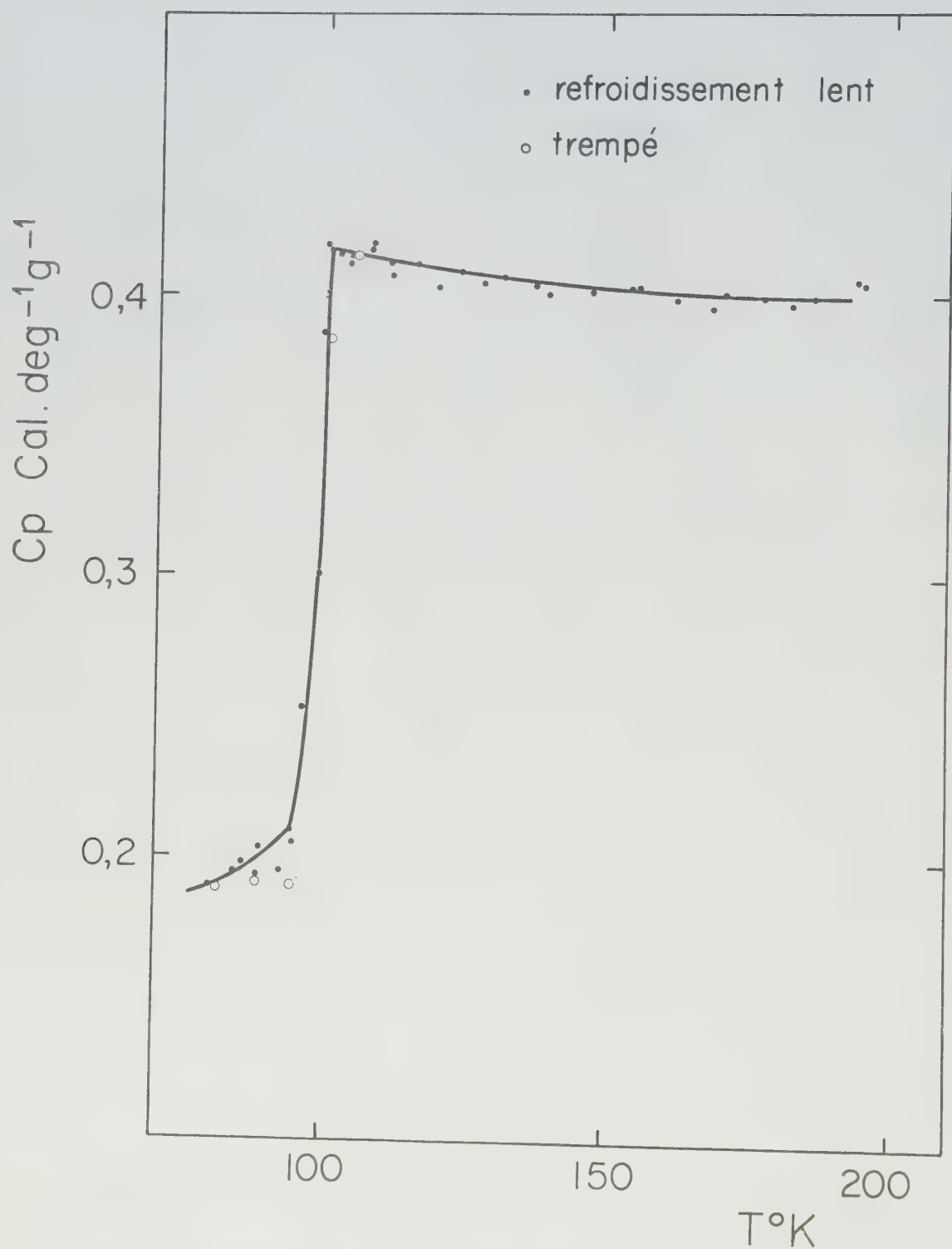


Fig. IV. 13 — Méthyl tetra hydrofuranne
+ Acrylonitrile

T_g varie entre 151,9°K pour un refroidissement lent, et 153,8°K pour une trempe.

5) Méthyltetrahydrofuranne - Acrylonitrile

Le mélange étudié comportait 2,720 g d'acrylonitrile pour 11,395 g de MTHF soit une concentration pondérale de 17,4% . La figure (IV-13) donne les résultats obtenus. Ils ne montrent aucune évolution thermique au voisinage des températures de transition ou de fusion de l'acrylonitrile. On peut noter cependant une certaine irreproductibilité aux températures inférieures à T_g qui a lieu à 97,6°K pour l'échantillon trempé, à 96,8°K pour l'échantillon refroidi lentement.

6) Evolution de la température de transition vitreuse des mélanges monomère + matrice,

Nous avons vu au cours de ce travail que la T_g des matrices pures variait avec l'introduction de monomère. Ce problème de la variation de T_g d'un verre avec la présence d'une molécule de nature différente a été étudié par divers auteurs dans le cas des mélanges polymère-plastifiant ; on observe en général un abaissement de T_g d'autant plus prononcé que la concentration en diluant est plus grande,

A la suite de Gordon et Taylor (1952), plusieurs auteurs ont proposé des formules où T_g est fonction de T_{gA} , T_{gB} (températures de transition vitreuse du polymère pur et du plastifiant pur) et de la concentration c . Wood (1958) donne par exemple pour le mélange :
$$T_g = \frac{k(T_{gB} - T_{gA})c}{(1-c) + T_{gA}}$$
 où k est une constante.

La seule étude dans laquelle nous avons opéré à deux concentrations concerne le mélange HP + CV. Mais nous avons vu que l'huile de paraffine est elle-même un mélange ; une tentative dans ce sens n'aurait donc qu'un faible intérêt.

Nous avons généralement observé un abaissement de la T_g du solvant pur lorsqu'on lui incorpore le monomère. Nous avons cependant observé le comportement contraire dans le cas du mélange acrylonitrile - MTHF.

La température de transition vitreuse d'un composé donné peut être reliée empiriquement à la température de son point triple (Turnbull 1960). Si on calcule de cette façon la température d'une transition vitreuse hypothétique de l'acrylonitrile pur, celle-ci se situe vers 110°K, c'est-à-dire à une température supérieure à celle de la transition vitreuse du MTHF pur ; dans ce cas la

relation de Wood (1958) prévoit une température de transition vitreuse du mélange supérieure à celle du solvant pur.

Conclusion

Dans cette étude des mélanges matrice + monomère, nous avons mis en évidence quelques couples où un abaissement de température provoquait la démixtion du mélange. Il paraît probable en effet, que les systèmes où aucune évolution thermique n'a été observée au voisinage des températures de fusion des solutés restent homogènes, ou tout au moins conduisent à des rassemblements de molécules de monomère de taille trop petite pour pouvoir cristalliser. Le fait que rien n'ait été vu qui pourrait être lié à la vitrification de ces globules renforce l'idée de l'homogénéité des mélanges.

Dans le cas où la démixtion a été observée, nous avons pu expliquer le comportement particulier du système huile de paraffine - chlorure de vinyle, et montrer l'existence d'une nucléation hétérogène dans la cristallisation du couple huile de paraffine + méthacrylate de méthyle.

- 0 -

CHAPITRE V

CHALEUR SPECIFIQUE DU POLYACRYLONITRILE

Nous avons entrepris de mesurer la chaleur spécifique du polyacrylonitrile afin de déterminer la chaleur de polymérisation de l'acrylonitrile à basse température par application de la loi de Kirchhoff. Nous avons cependant cherché à voir quels étaient les facteurs responsables des différences de chaleur spécifique existant entre le polyacrylonitrile et les autres polymères. Nous avons ainsi été amenés à étudier le comportement des polymères du type $(-CH-\underset{\underset{X}{|}}{CH})-$ où X est un substituant latéral contenant un ou plusieurs groupements au moins diatomiques.

I.- Introduction. Chaleur spécifique des polymères linéaires et des polymères à substituants latéraux

1) Prévisions théoriques

Les données théoriques déduites par Genensky et Newell (1957) du modèle de polymère élaboré par Stockmayer et Hecht (1953), prévoient qu'aux basses températures la chaleur spécifique doit être proportionnelle à T^3 et qu'aux températures moyennes $C_p \propto T^m$ ($0,5 < m < 1$). Mais ce modèle ne concerne que les polymères linéaires.

Si on calcule ce coefficient m pour les polymères substitués par des groupements latéraux, Tableau V-I (Melia 1964), on constate que la tendance à approcher la loi en T^3 est plus lente que dans les polymères linéaires : en effet le domaine où $C_p \propto T^3$ est caractéristique d'interactions fortes entre les chaînes et l'existence d'un substituant latéral aura pour conséquence de diminuer ces interactions. Au-delà de 60°K, tous les polymères ont bien $C_p \propto T^m$ ($0,5 < m < 1$) ainsi que le prévoit la théorie.

La méthode de Starkweather (1960) permet de calculer le nombre N d'oscillateurs par gramme et la fréquence maximum d'oscillation ν_m qui interviennent dans la théorie de Stockmayer et Hecht (1953). Sur la courbe théorique en log-log qui donne $C_v/3Nk$ en fonction de T/T_m ($T_m = \frac{h\nu_m}{k}$), on fait glisser la courbe expérimentale en coordonnées logarithmiques $C_p = f(T)$, jusqu'à avoir coïncidence dans un domaine de températures : ν_m du polymère étudié est donné par la température correspondant à $T/T_m = 1$ et la valeur de C_p pour laquelle $C_v/3Nk = 1$ est égale à $3Nk$.

Nous avons déduit de N le nombre d'oscillateurs par motif monomérique pour un certain nombre de polymères, linéaires et branchés, et nous l'avons comparé au nombre d'oscillateurs théoriques qui composent le motif (cf Chapitre I). Les résultats sont donnés dans le tableau V-II.

TABLEAU V-I

Valeurs de m à différentes températures dans l'équation $C_p = T^m$

Polymère	T°K						
	23	27	45	85	150	190	250
Polythène "Marlex 50"	1,84	1,86	1,48	0,83	0,81	0,83	1,18
Polyoxyméthylène	2,00	1,80	1,08	0,69	0,78	1,35	0,90
trans.1,4 polybutadiène	1,61	1,66	1,09	0,84	0,94	1,66	-
"Penton"	1,34	1,15	0,86	0,71	0,64	0,70	0,74
Polystyrène	1,15	1,08	0,94	0,76	0,84	0,91	1,31
Polyméthyl méthacrylate	2,00	1,80	1,17	1,00	0,73	0,69	0,58
Polypropylène	1,56	1,42	1,08	0,94	0,79	0,80	1,09

TABLEAU V-II

Référence	Polymère	Nombre oscillateurs exp.	Nombre d'oscillateurs théoriques	Nombre Groupes latéraux
		motif monomérique	motif monomérique	
Melia (1964)	Polyéthylène	2,2	2	0
Starkweather (1960)	Teflon	2,2	2	0
Lebedev (1967a)	Chlorure de Polyvinyle	1,9	2	0
Lebedev (1967a)	Chlorure Polyvinylidène	3,1	2	0
Dainton (1962b)	Cis polybutadiène	3,9	4	0
Dainton (1962b)	Trans polybutadiène	4,4	4	0
Dainton (1962a)	Polypropylène	1,9	3	1
Furukawa (1956)	Polyisobutylène	2,2	4	2
Dainton (1962a)	Polybutène	2,8	4	1
Dainton (1962a)	Polystyrène	2,4	8	1
Sochava (1958)	Polyméthyl méthacrylate	4	6	2
O'Reilly (1966)	Polyméthylpentène	3,5	5	1+1
Bekhedahl (1935)	Polyisoprène	2,9	4	1
Sochava (1964)	Alcool polyvinylique	2,7	3	1

On constate une différence essentielle entre les polymères linéaires et les polymères branchés : pour ceux-ci, tout se passe comme si le ou les groupements terminaux de chaque substituant, ne participaient pas à la chaleur spécifique, ou plutôt comme si leur contribution se répartissait sur chaque oscillateur du modèle. Le cas particulier du polystyrène est difficile à interpréter dans ce cadre. Par contre la réticulation de l'alcool polyvinylique par liaisons hydrogène permet de comprendre pourquoi il semble faire exception à la règle empirique que nous avons énoncée.

Nous avons conclu de cet examen qu'on pouvait séparer la chaleur spécifique d'un polymère branché en deux parties : l'une relative au groupement terminal du substituant latéral et l'autre relative à tout le reste de la molécule.

2) Travaux antérieurs

Sochava et Trapeznikova (1958 - Sochava 1964) ont adopté une attitude voisine en admettant que la chaleur spécifique d'un polymère branché résulte de la somme des contributions du squelette et du substituant latéral. La contribution de celui-ci à la chaleur spécifique provient essentiellement de la rotation gênée de ses groupements constitutifs les uns par rapport aux autres ou par rapport à la chaîne principale. Les expériences en RMN ont effectivement montré de tels mouvements à basse température (Powles 1962).

L'approche du problème par O'Reilly et Karasz (1966) est identique.

On sait que la variation de la chaleur spécifique avec la température pour une rotation gênée, dépend de la hauteur de la barrière de potentiel V_0 empêchant la rotation interne, et présente un maximum situé à une température d'autant plus élevée que la barrière est plus élevée (Pitzer 1942). Dans le cas particulier du groupe méthyl, ce maximum se situe à 150°K si $V_0=1000$ cal/mole et à 400°K si $V_0=3000$ cal/mole. Aucune anomalie de chaleur spécifique n'ayant été décelée dans le polypropylène jusqu'à 200°K, V_0 doit être supérieur à 2000 calories/mole dans ce polymère. Sur la base des résultats spectroscopiques de Miyazawa (1965), O'Reilly et Karasz ont calculé la contribution due à la rotation gênée du groupe méthyl en prenant $V_0=3000$ calories/mole. En ajoutant ces valeurs de C_p à celles d'une chaîne de polyéthylène, ils ont constaté que la valeur ainsi obtenue était inférieure aux valeurs expérimentales de la chaleur spécifique du polypropylène. Ils ont de même constaté que la chaleur spécifique du polystyrène, était beaucoup plus grande que celle résultant de la sommation des contributions d'un squelette indépendant et de la rotation gênée d'un groupe phényl. Ils remarquèrent cependant que si l'on doublait la contribution due à la rotation gênée du méthyl, cette valeur ajoutée à la chaleur spécifique de la

chaîne conduisait à une bonne représentation de la Cp du polypropylène.

O'Reilly et Karasz en conclurent : 1) qu'il existait des incréments spécifiques de chaque substituant et 2) qu'il existait un degré de liberté supplémentaire dans les substituants latéraux.

3) Modèle proposé

a) Groupe méthyl

Nous avons repris cette approche en vérifiant tout d'abord qu'il existait bien un incrément caractéristique du groupe méthyl indépendant de la longueur du substituant latéral. Pour cela nous avons utilisé les "équations" suivantes :

$$(\text{Poly 4 - méthyl Pent 1-ène}) - 2 (\text{Polyéthylène}) = 2\text{CH}_3$$

(O'Reilly 1966 - Wunderlich 1962)

$$(\text{Poly but-1ène}) - \frac{3}{2} (\text{Polyéthylène}) = \text{CH}_3 \quad (\text{Dainton 1962a})$$

$$(\text{Polypropylène}) - (\text{Polyéthylène}) = \text{CH}_3 \quad (\text{Dainton 1962a})$$

Les résultats montrent que l'on peut effectivement définir un incrément caractéristique avec une précision de $\pm 10\%$ (Figure V-I).

Nous avons admis, sans autre justification pour l'instant, que le substituant possédait deux degrés de liberté ainsi que le suggérait O'Reilly (1966).

Pour estimer la hauteur de la barrière de potentiel V_0 , nous avons utilisé la relation $v = \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2I}}$ où n = nombre de minima de potentiel = 3
 I = moment d'inertie réduit = $5 \times 10^{-40} \text{ gcm}^2$
(Pitzer 1958) (O'Reilly 1966)

En donnant à v la valeur de 216 cm^{-1} attribuée par Miyazawa (1965) à la fréquence de torsion du groupe méthyl dans le polypropylène, on aboutit à $V_0 = 2700 \text{ cal/mole}$. Nous avons calculé la Cp du rotateur gêné en utilisant la méthode de Halford (1947) plus simple à manipuler que la méthode originale de Pitzer et Gwynn (1942) et qui conduit à des résultats analogues.

Le Tableau V-III donne le résultat obtenu en doublant la chaleur spécifique due à la rotation interne du CH_3 , et l'incrément moyen expérimental. Nous donnons également dans le Tableau V-IV les valeurs de $(-\text{CH}_2-)$ empruntées à Wunderlich (1962) utilisées dans le calcul de la chaleur spécifique du squelette.

On peut calculer, grâce à ces données les chaleurs spécifiques d'un certain nombre de polymères, exactes à 5 % près, entre 70 et 200°K environ (figure V-2).

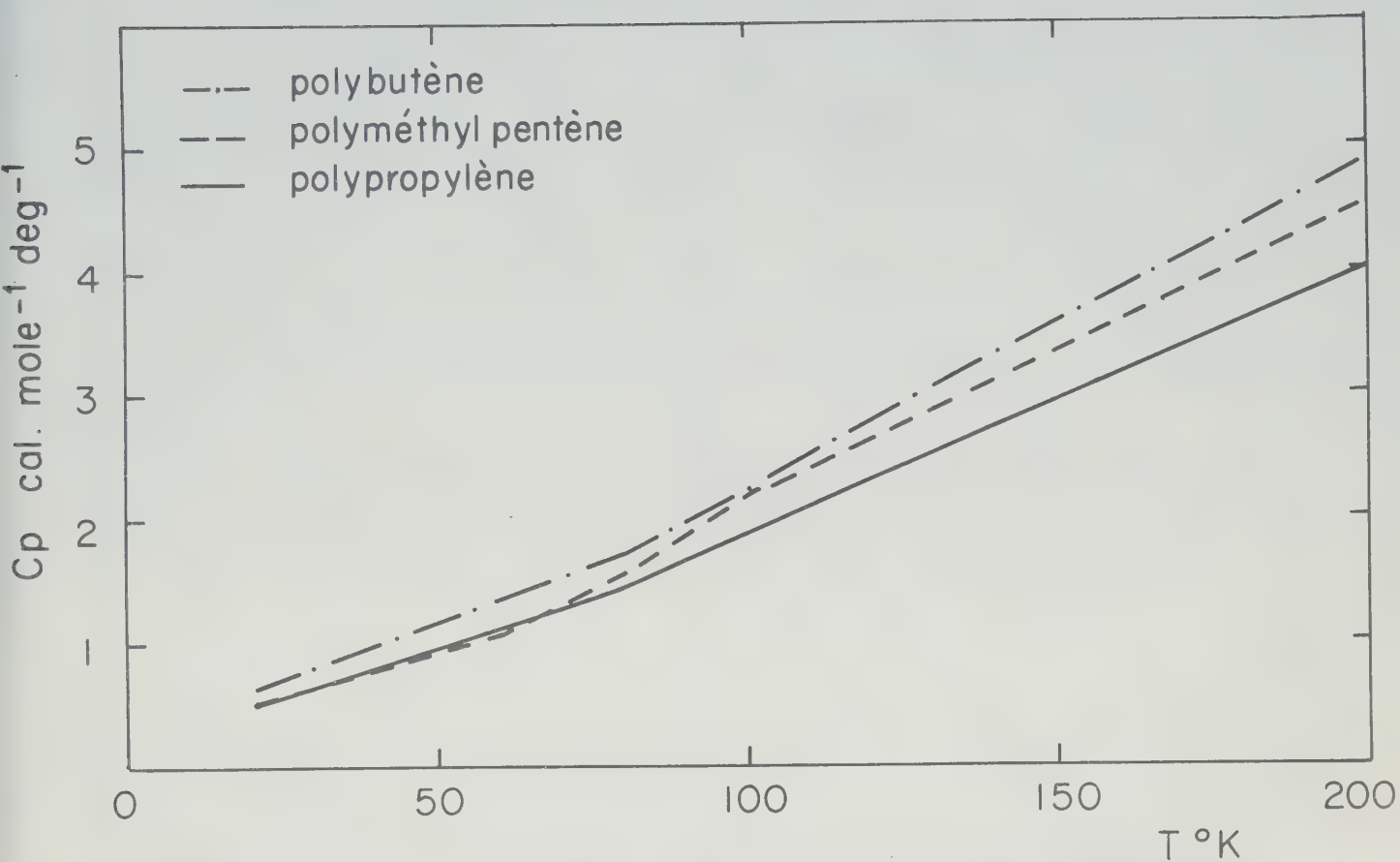


Fig.V. 1 – Chaleur spécifique - CH₃ expérimental (incréments)

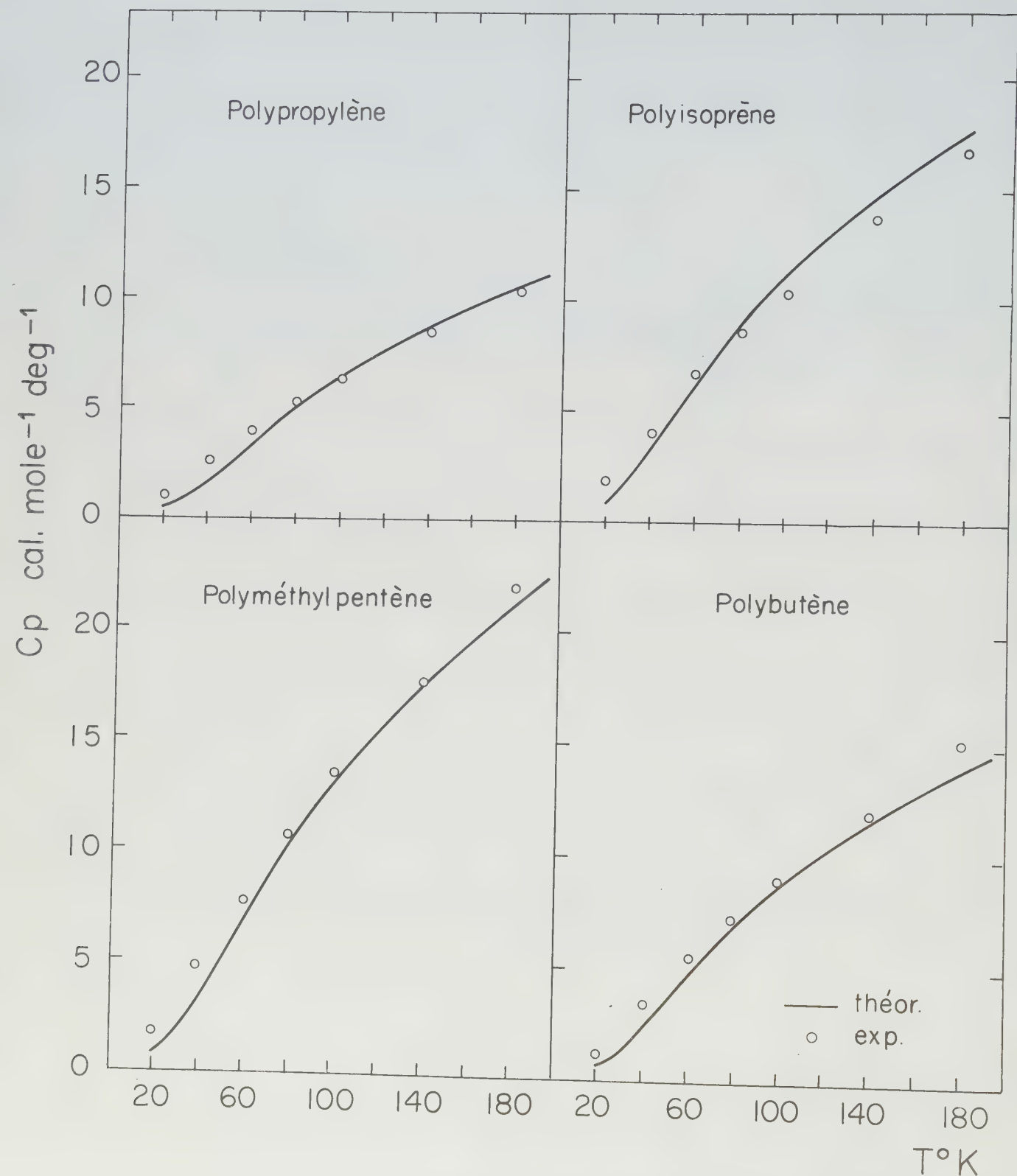


Fig.V.2 — Chaleurs spécifiques expérimentales et théoriques de quelques polymères

TABLEAU V-III

T°K	Cp (-CH ₃) cal/mole	
	calculé	expérimental
20	0	0,46
40	0,10	0,89
60	0,66	1,10
80	1,40	1,50
100	2,06	2,04
140	3,02	2,91
180	3,60	3,78
220	4,00	4,74

TABLEAU V-IV

T°K	Cp(-CH ₂ -)cal/mole
20	0,22
40	0,80
60	1,40
80	1,87
100	2,26
140	2,89
180	3,47
220	3,96

Nous avons noté une particularité dans le cas du polyisobutylène : la barrière de potentiel est beaucoup plus élevée (4-5 Kcal/mole). Une constatation analogue avait été faite par Pitzer (1940) qui avait remarqué que $V_0 > 4000$ cal/mole pour le 224 triméthylpentane alors que $V_0 = 3300$ cal pour le propane.

b) Groupe Phenyl

Nous avons cherché à étendre ce mode de calcul à d'autres polymères : si ce sont les rotations gênées du groupement terminal du substituant qui sont le facteur déterminant, il doit y avoir une relation entre les fréquences de torsion du groupe méthyl ν_{CH_3} et celles de n'importe quel autre groupe ν_x . Afin de tester cette hypothèse nous avons utilisé une relation très simple : $\frac{\nu_{CH_3}}{\nu_x} = \sqrt{\frac{M_x}{M_{CH_3}}}$ où M_{CH_3} et M_x sont les masses des deux groupes à comparer.

Si x représente un groupe phényl, on aboutit à $\nu = 91\text{cm}^{-1}$ qui correspond à $V_0 = 1900$ cal/mole, valeur proche de celle obtenue par Pitzer dans le cas du styrène et plus probable que celle ($V_0 = 1000$ cal/mole) supposée par Sochava (1964).

Les calculs ont été faits en utilisant la méthode de Halford. Pour obtenir un accord entre les valeurs expérimentales et calculées, il est nécessaire de tenir compte des vibrations internes du groupe phényl qui contribuent à Cp dès 30°K (Krimm 1960). On peut constater sur la figure (V-3) que l'accord est bon à partir de 70°K.

c) Groupe oxhydrile

Dans ce cas il ne peut être question de rotations gênées, mais seulement d'oscillations de torsion. La fréquence correspondante, déduite de la fréquence de torsion de CH_3 est de 203 cm^{-1} . Nous avons calculé la chaleur spécifique correspondante par une fonction d'Einstein pour l'oscillateur harmonique (Pitzer 1958).

La comparaison avec les résultats de Sochava (1964) montre qu'il ne faut considérer dans ce cas qu'un seul degré de liberté et non deux, pour obtenir un résultat satisfaisant (Figure V-3). Ceci est dû sans doute à la réticulation de ce polymère par les liaisons hydrogène ; nous avons vu plus haut que OH semblait être un oscillateur faisant partie du squelette.

d) Groupe nitrile

A ce stade de notre étude il nous a semblé intéressant de voir si le modèle proposé restait encore valable, et, si oui, quelles étaient les raisons qui faisaient qu'il existe un accord qualitatif, et seulement à partir de 80°K .

II.- Chaleur spécifique du Polyacrylonitrile

1) Résultats expérimentaux

Le polyacrylonitrile (PAN) dont nous avons mesuré la chaleur spécifique (calorimètre N4) a été préparé par radiopolymérisation en phase solide. Son poids moléculaire était de 34000 et son spectre de diffraction aux Rayons X montrait qu'il était complètement amorphe.

L'étude a porté sur 2,7616 g de poudre très fine, tassée dans le porte échantillon. La contribution de celui-ci à la capacité calorifique mesurée se situait entre 48 et 56 %, ce qui nous conduit à donner à nos résultats une incertitude maximum de 5-6 %, supérieure à celle obtenue habituellement. Les résultats sont reportés sur la figure V-4 et nous donnons dans le tableau V-V des valeurs de C_p par intervalles de 10°K .

Ces mesures n'ont pas pu être poursuivies au-delà de 250°K , car à ces températures il n'était plus possible d'étalonner le calorimètre avec une précision suffisante. Nous notons également la mauvaise reproductibilité des mesures entre 30 et 50°K , qui peut laisser croire à l'existence d'un accident dans la courbe.

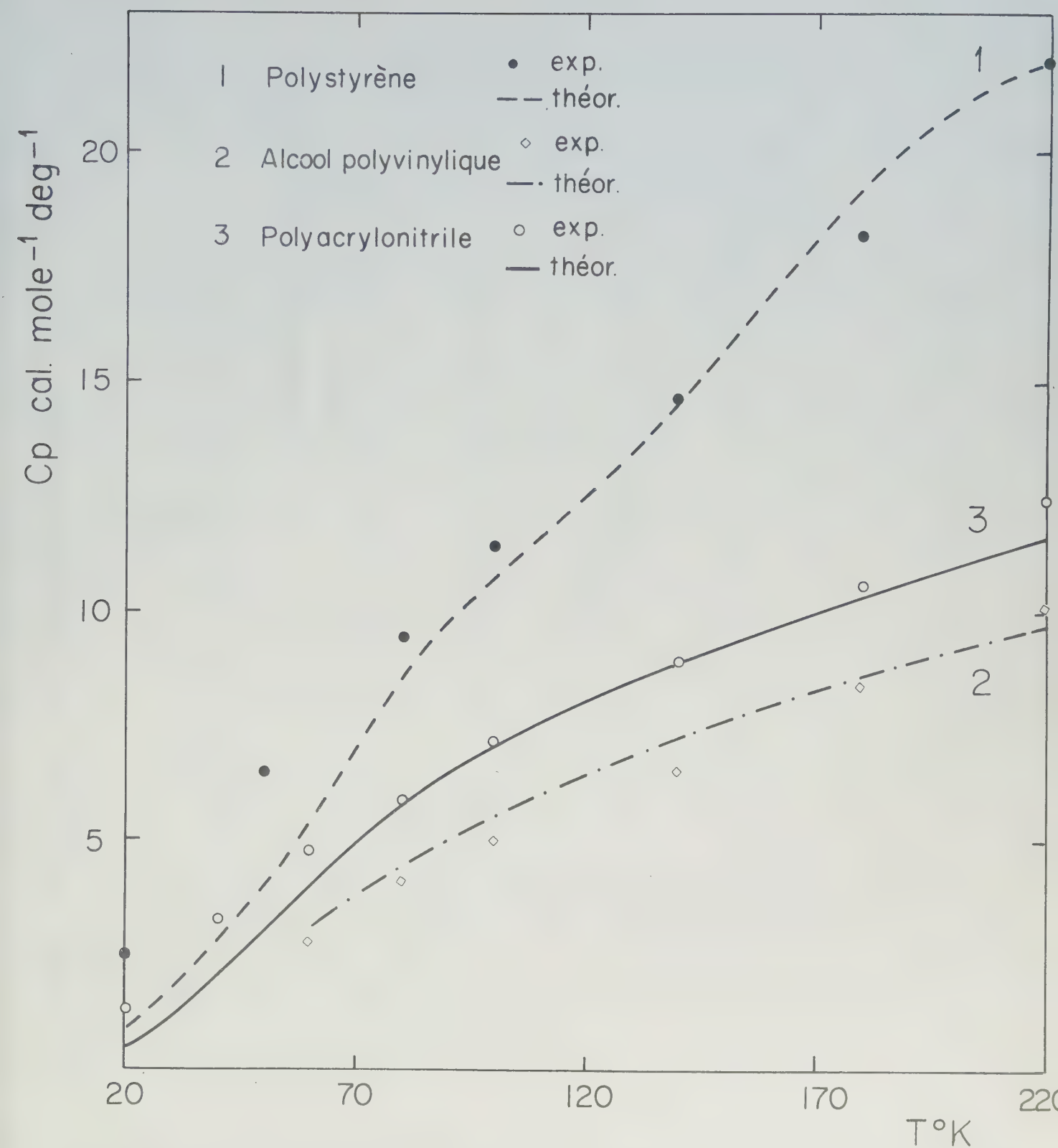


Fig. V.3 — Chaleurs spécifiques expérimentales et théoriques

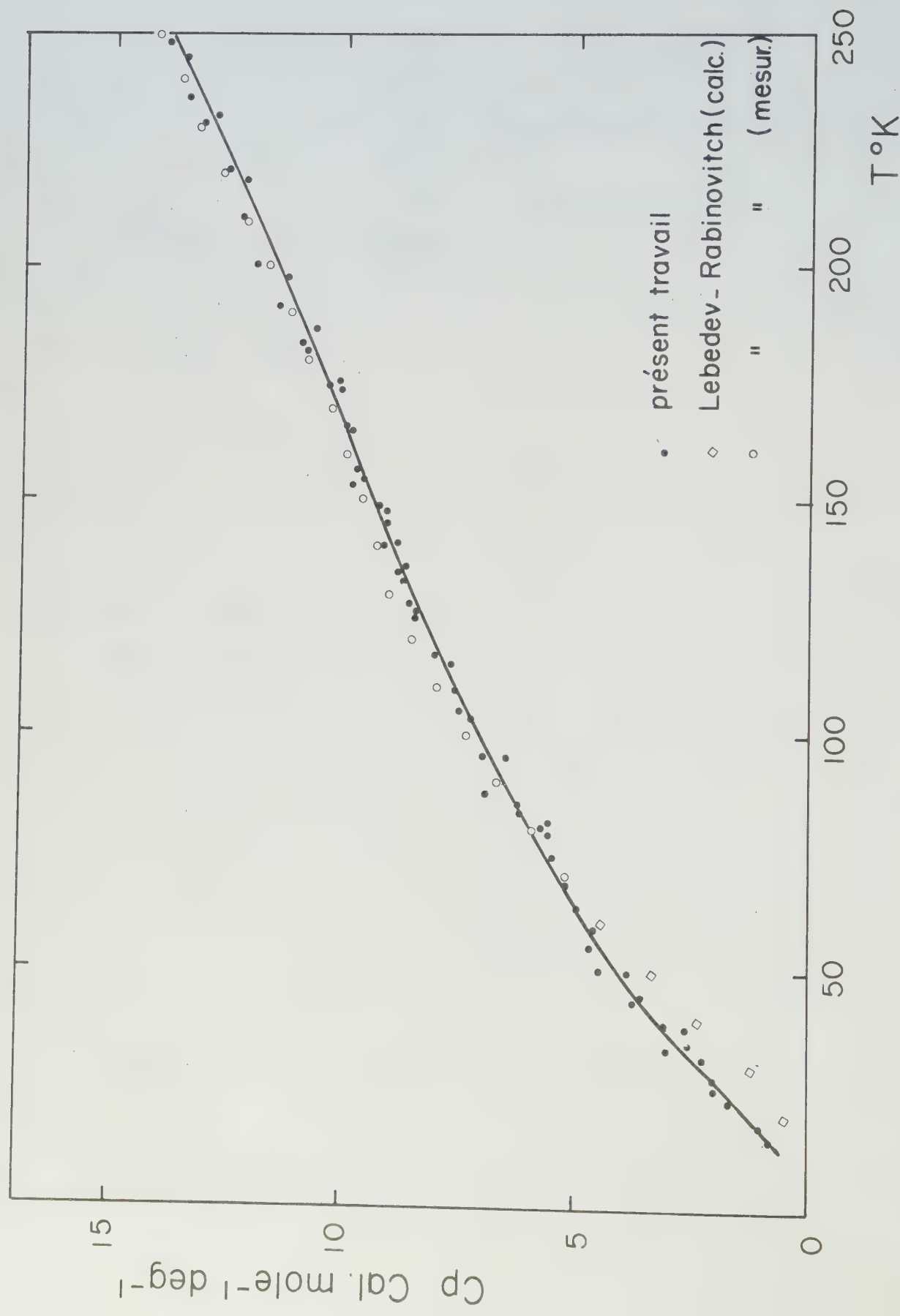


Fig. V -4 — Chaleur spécifique du Polyacrylonitrile

TABLEAU V-V

Chaleur spécifique du polyacrylonitrile

T	C _p	H _T -H ₀ ^o	S _T -S ₀	$\frac{-F_T - H_0}{T}$
	cal/mole/o	Cal/mole/o	Cal/mole/o	Cal/mole
15	0,78	3,3	0,30	0,08
20	1,30	15,1	0,97	0,22
30	2,20	36,7	1,68	0,46
40	3,25	65,5	2,38	0,75
50	4,08	102	3,27	1,23
60	4,78	151	4,10	1,59
70	5,32	203	4,84	1,94
80	5,85	260	5,54	2,30
90	6,47	322	6,24	2,65
100	7,15	392	6,93	3,01
110	7,62	468	7,63	3,37
120	8,12	549	8,31	3,73
130	8,62	636	8,98	4,09
140	8,93	725	9,61	4,44
150	9,28	818	10,2	4,78
160	9,71	915	10,8	5,13
170	10,13	1026	11,4	5,47
180	10,56	1122	12,0	5,81
190	11,0	1232	12,6	6,14
200	11,50	1346	13,2	6,48
210	11,92	1465	13,8	6,80
220	12,42	1590	14,3	7,11
230	12,90	1716	14,9	7,43
240	13,35	1847	15,4	7,74
250	13,82	1983	16,0	8,06
260	14,27	2123	16,5	8,37
280	15,18	2417	17,6	9,00
300	16,10	2729	18,7	9,60
320	17,0	3059	19,8	10,21
344.6	18,10	3490	21,1	10,97

Les résultats de Lebedev (1967b) (publiés postérieurement à la réalisation de nos expériences) sont en bon accord avec les nôtres et se situent dans la marge d'incertitude prévue. Cependant on peut remarquer qu'il existe une différence à peu près constante (0,20-0,35 cal deg⁻¹ mole⁻¹AN) entre les deux séries de résultats et qui peut être due à la différence de nature des échantillons : l'échantillon de Lebedev avait un poids moléculaire de 14 000 et une syndiotacticité inférieure (Yamadera 1967).

Les mesures de Lebedev ont été faites jusqu'à 58°K et extrapolées vers le zéro absolu à l'aide d'une fonction de Tarasov ajustée entre 60 et 120°K ; selon nous, ceci conduit à des erreurs de près de 50 % aux alentours de 20°K.

Nous avons calculé les fonctions thermodynamiques du PAN après avoir extrapolé linéairement nos résultats jusqu'à 350°K (Tableau V-V). Des valeurs obtenues pour le monomère et le polymère nous avons pu tirer l'entropie de polymérisation à 344,6°K où selon Joshi (1962) l'enthalpie de polymérisation est de 18,41Kcal/mole.

$$\text{On a } \Delta S_{\text{pol}} = 27,17 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

Il s'ensuit pour l'énergie libre de polymérisation $\Delta F_{\text{pol}} = \Delta H_{\text{pol}} - T\Delta S_{\text{pol}} = 9050 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. Ces valeurs sont conformes à ce qu'on peut attendre d'une polymérisation (Dainton 1961). Nous avons également calculé l'enthalpie de polymérisation à basse température (Pitzer 1965). La chaleur d'une réaction varie avec la température selon $\Delta H_{T_1} - \Delta H_{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ où C_p est la différence de chaleur spécifique des réactifs et des produits entre T_1 et T_2 . On en déduit la relation :

$$\Delta H_{\text{pol}}^T = \Delta H_{\text{pol}} \left[(H_T^M - H_O^M)_{344,6} - (H_T^P - H_O^P)_{344,6} \right] - \left[(H_T^M - H_O^M)_T - (H_T^P - H_O^P)_T \right]$$

où les indices M et P se réfèrent au monomère et au polymère. Les résultats sont donnés dans le tableau V-VI.

TABLEAU V-VI

T °K	ΔH_{pol} Kcal mole ⁻¹
80	13,95
90	14,0
100	14,25
164,34	14,73
180	15,14

TABLEAU V-VII

T	m
25	1,29
30	1,26
40	1,09
50	0,80
80	0,77
100	0,75
140	0,68
160	0,72

2) Discussion. Comparaison au modèle proposé.

Nous avons vérifié que l'application de la méthode de Starkweather (1960) conduisait dans le cas du PAN à des conclusions identiques à celles obtenues pour les autres polymères branchés. Le domaine d'accord se situe entre 20 et 100°K et conduit à 1,7 oscillateurs par motif monomérique. La fréquence maximum obtenue

soit $\nu_M = 306 \text{ cm}^{-1}$ peut correspondre au mode de déformation de l'angle CCC de la chaîne prévu à 317 cm^{-1} par Yamadera (1964).

D'autre part on retrouve pour $C_p \propto T^m$ des valeurs de m comprises entre 0 et 1 dès 50°K (Tableau V-VII).

La fréquence d'oscillation du groupe -CN déduite de celle du groupe méthyl par la relation $\nu_{\text{CN}} = \frac{\nu_{\text{CH}_3}}{\sqrt{\frac{M_{\text{CN}}}{M_{\text{CH}_3}}}}$ conduit à $\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons calculé la chaleur spécifique correspondante des deux oscillateurs harmoniques par les tables de Pitzer (1958).

En ajoutant la contribution du squelette nous aboutissons aux résultats du tableau V-VIII également reportés sur la figure V-3. L'accord entre valeurs calculées et observées est bon au-dessus de 80°K .

TABLEAU V-VIII

T°K	Cp cal/mole					% écart
	Squelette	-CN	Somme	Observée	Ecart	
20	0,45	0,01	0,46	1,30	-0,84	65
40	1,60	0,36	1,96	3,25	-1,29	40
60	2,80	1,24	4,04	4,78	-0,74	15
80	3,74	2,02	5,76	5,85	-0,09	1,5
100	4,52	2,54	7,06	7,15	-0,09	1,1
140	5,78	3,16	8,94	8,93	+0,01	0,1
180	6,94	3,44	10,38	10,56	-0,18	1,7
220	7,92	3,62	11,54	12,42	-0,88	6,2

III.- Discussion du modèle

1) Origine de l'accord modèle-expérience

Nous avons recherché les raisons de l'accord existant entre les valeurs expérimentales et les prévisions du modèle assez peu réaliste que nous avons adopté. Nous avons pensé que cela était dû au fait que les réactions du squelette à l'introduction d'un substituant étaient relativement proportionnelles au poids et à la nature de ce substituant et que l'on pouvait trouver dans le spectre IR ou Raman du polymère les fréquences correspondant à ces réactions :

déformations de l'angle $\widehat{CCC}$ squelette substituant, de la liaison squelette-substituant. Ces valeurs existent dans quelques cas : polypropylène (Miyazawa 1961) où nous disposons en outre des résultats de diffusion inélastique de neutrons (Safford 1964), alcool polyvinylique (Krimm 1960), acrylonitrile (Liang 1958). Nous avons calculé la contribution de ces fréquences à Cp aux basses températures par une somme de fonctions d'Einstein et nous avons comparé les résultats aux incréments du modèle en tenant compte, le cas échéant, d'une rotation gênée (polypropylène). On constate (Tableau V-IX) que, dans les limites de précision recherchées, il y a un accord relativement bon entre valeurs numériques correspondantes.

TABLEAU V-IX

T	Polypropylène						Alcool polyvinylique		Acrylonitrile	
	Σv (Miyazawa)			Σv (Safford)		Modèle V=1900 cal/mole	Σv	Modèle	Σv	Modèle
	OH	RG	Modèle V=2700 cal/mole	OH	RG					
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00			0,02	0,01
40	0,06	0,06	0,10	0,15	0,16	0,26			0,45	0,36
60	0,46	0,48	0,66	0,69	0,76	1,16	0,01	0,37	1,09	1,24
80	1,12	1,18	1,40	1,38	1,49	2,00	0,08	0,73	1,78	2,02
100	1,84	1,93	2,06	2,03	2,20	2,70	0,30	1,02	2,41	2,54
140	3,07	3,24	3,02	3,10	3,37	3,56	1,02	1,40	3,64	3,16
180	3,92	4,16	3,60	3,81	4,13	4,00	1,88	1,60	4,71	3,44
220	4,47	4,74	4,00	4,34	4,65	4,18	2,66	1,72	5,72	3,62
Σv Miyazawa :			Σv Safford		Σv :		Σv :			
v_{24} =torsion CH_3 = 216cm^{-1}			v_{24} = 180cm^{-1}		Balanc. C-O 410cm^{-1}		Balanc. CN= 127cm^{-1}			
v_{23} =déform. asym. angle $CH_3 - \underset{ }{C} = 266$			v_{23} = 250cm^{-1}		étirement C-O 480cm^{-1}		balanc. C-CN 259cm^{-1}			
v_{22} = " sym" 381			v_{22} = 170cm^{-1}		balanc. C-OH 630cm^{-1}		flexion C-CN 430 "			
OH= Σ oscillateur harmonique							flexion C-C-CN 532 "			
RG=rotateur gêné pour CH_3							Etir. C-CN 778cm^{-1}			

On peut donc en conclure qu'en réalité il n'y a pas de degré de liberté supplémentaire à invoquer pour exprimer la chaleur spécifique d'un polymère branché en faisant la somme des contributions du substituant latéral et du squelette. Le modèle proposé peut cependant constituer une méthode commode pour déterminer a priori les chaleurs spécifiques de ces polymères entre 60 et 200°K.

2) Origine du désaccord aux très basses températures

On peut remarquer sur toutes les figures 2 et 3 qu'entre 20 et 80°K il y a un grand désaccord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées à l'aide du modèle empirique, les secondes étant toujours inférieures aux premières. Nous avons recherché les origines de ce désaccord.

Dans tout ce qui précède, on a considéré que les modes de vibration du squelette polyéthylénique n'étaient pas ou que peu modifiés. Il en est sans doute ainsi pour les modes optiques, mais sans doute est-ce faux pour les 2 modes acoustiques correspondant à la déformation de l'angle $\widehat{CCC}$ du squelette et à la torsion des différents chaînons $-CH_2-$ les uns par rapport aux autres. Ces modes ont une limite de fréquence assez basse qui se situe théoriquement pour le polyéthylène à 500 et 190cm^{-1} respectivement (Tasumi 1962 - Wunderlich 1962) et ils ont effectivement été observés par diffusion inélastique de neutrons à 550 ± 50 et $200 \pm 15\text{cm}^{-1}$ (Danner 1964). Les mêmes expériences ont donné pour le polypropylène et pour les mêmes mouvements des valeurs de 620 ± 50 et $110 \pm 10\text{cm}^{-1}$ (Safford 1964). Ces différences ont une influence importante sur la C_p du polypropylène aux basses températures, que l'on peut estimer. Si on suppose que ces fréquences acoustiques suivent une distribution de Debye, ce qui est certainement inexact (Wunderlich 1962) mais constitue un moyen de comparaison commode, on aboutit aux résultats du tableau V-X)

TABEAU V-X

T	Polyéthylène $v=200\text{cm}^{-1}$ $\theta_D=288^\circ\text{K}$ $v=550\text{cm}^{-1}$ $\theta_D=792^\circ\text{K}$ C_V cal mole $^{-1}$ ° $^{-1}$	Polypropylène $v=110\text{cm}^{-1}$ $\theta_D=158^\circ\text{K}$ $v=620\text{cm}^{-1}$ $\theta_D=894^\circ\text{K}$ C_V cal mole $^{-1}$ ° $^{-1}$	ΔC_V cal mole $^{-1}$ ° $^{-1}$
20	0,16	0,84	0,68
40	1,12	3,13	2,01
60	2,54	4,46	1,92
80	3,82	5,32	1,50
100	4,91	5,89	0,88
140	6,63	6,99	0,36
180	7,91	7,95	0,04
220	8,85	8,75	-0,05

La différence entre les valeurs calculées et observées de C_p du polypropylène est d'environ la moitié de ΔC_V et elle suit une évolution parallèle. Il n'est donc pas légitime de considérer le squelette comme non perturbé par la

présence d'un substituant.

L'influence de la perturbation diminue cependant avec la température et devient assez faible dès 100°K : nous justifions donc qualitativement les différences observées entre le modèle et l'expérience. La simplicité de l'approximation utilisée dans le calcul de C_v pour les modes acoustiques ne permet pas un accord quantitatif.

IV.- Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'on pouvait considérer en première approximation et au-delà de 100°K, que la chaleur spécifique d'un polymère branché résultait de la superposition de 2 contributions :

- l'une due au dernier groupement de chaque substituant latéral,
- l'autre due au squelette, dans lequel on peut inclure tous les groupements intermédiaires des substituants latéraux.

Nous avons donné une méthode empirique de calcul de la chaleur spécifique du dernier groupement, en le considérant comme un oscillateur à deux degrés de liberté, sa fréquence d'oscillation pouvant être déduite de celle d'un groupe méthyl.

Nous avons montré pourquoi ce modèle donnait un accord avec l'expérience aux températures moyennes (>60°K) et pourquoi les résultats expérimentaux étaient inférieurs aux valeurs calculées aux basses températures.

- 0 -

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE VI

INFLUENCE DE LA PHASE ET DES MOUVEMENTS EN PHASE SOLIDE SUR LES RADIOPOLYMERISATIONS

Les radiopolymérisations en phase solide ont été étudiées dans un grand nombre de monomères tant linéaires que cycliques. On y a souvent rencontré des rendements très élevés et des vitesses de conversion supérieures à celles que laissait prévoir l'extrapolation aux températures d'expérience des diagrammes d'Arrhénius établis dans la phase liquide.

Plusieurs revues d'ensemble (Chapiro 1967 - Charlesby 1965 - Morawetz 1965) ont été récemment consacrées à ces réactions. Aussi nous limiterons-nous à examiner deux aspects du problème, à savoir le rôle joué par les propriétés cristallographiques et les mouvements possibles des molécules dans le monomère solide.

I.- Influence de la phase solide

Un des buts recherchés dans ces polymérisations était l'obtention de polymères stéréoréguliers, la structure du monomère solide conditionnant celle du polymère. Cet espoir a été déçu dans la plupart des cas. Une relation entre les propriétés cristallographiques du monomère et du polymère n'a été obtenue que dans le cas des monomères cycliques et de quelques composés vinyliques.

Le cas des composés cycliques : trioxane, β propiolactone, dikétène (Okamura 1962) tétraoxane (Hayashi 1963) trithiane (Lando 1964a) etc... est aisé à comprendre car la polymérisation s'effectue par une ouverture du cycle qui se propage le long d'une direction cristallographique privilégiée : le polymère obtenu est hautement cristallin. La chaleur de polymérisation est faible (Dworkin 1963 - Nauta 1964) et peut être facilement évacuée. Aucun de ces composés ne radiopolymérise en phase liquide lorsqu'il est pur, ce qui montre bien l'influence d'une disposition particulièrement favorable des molécules pour l'avancement de la réaction dans le solide.

Les conditions d'un contrôle de la réaction par les paramètres cristallographiques du monomère sont beaucoup moins favorables dans les composés vinyliques. D'une part, l'ouverture d'une double liaison et la formation consécutive d'une liaison simple ne sont possibles que s'il y a un déplacement important des molécules à partir de leurs positions d'équilibre dans le réseau. D'autre

part la chaleur de polymérisation est très élevée (8-15 kcal/mole) et contribue à la destruction de l'ordre. Cependant le fait qu'on ait obtenu des polymères cristallins en irradiant des monomères contenus dans les canaux de clathrates (Brown 1960) montre que l'arrangement des molécules les unes par rapport aux autres est de première importance : le cas du 1-3 hexadiène qui polymérise dans ces conditions mais ne réagit pas en phase liquide est particulièrement frappant.

Les relations entre la structure des monomères vinyliques et celle des polymères correspondants ont été particulièrement étudiées par Morawetz et collaborateurs. Dans certaines conditions ils ont pu mettre en évidence des polymères cristallins dont la structure se déduisait de la phase solide du monomère : poly-stéarate de vinyle (Morosoff 1965) et poly-benzamidostyrène (Jakabhazy 1964) où pour les monomères correspondants, les groupes vinyl se situent dans des plans bien séparés les uns des autres.

Morawetz a montré d'autre part la grande influence du réseau du monomère sur la polymérisabilité en étudiant les sels de l'acide acrylique : dans ces composés les réactions de polymérisation se font par un mécanisme identique faisant intervenir l'anion acrylate: or l'acrylate de potassium polymérise plus vite à 300°K que l'acrylate de lithium qui ne polymérise qu'à 370°K ou que l'acrylate de sodium réactif au dessus de 400°K. Le seul rôle du cation est de changer les paramètres cristallins du monomère (Fadner 1960 - Morawetz 1964). De même le dihydrate et le monohydrate de l'acrylate de calcium présentent des réactivités différentes dues à des structures différentes (Morawetz 1963 - Lando 1964b). Ce qui est plus curieux, est que cette différence se maintient pour les acrylates de calcium, cristallins ou amorphes, préparés dans les mêmes conditions en deshydratant le mono ou le dihydrate.

Ces faits, ainsi que ceux relatifs à la photodimérisation des acides cinnamiques ont amené Hirschfeld et Schmidt (1964) à poser la règle empirique que la polymérisation en phase solide n'était possible que si la distance entre les doubles liaisons de deux molécules voisines était inférieure ou égale à 4Å.

Hsia Chen (1964) a obtenu deux phases (stable et métastable) du bromure de trivinyl phosphonium. A la même température elle a constaté que la forme métastable polymérise plus vite que la forme stable. Cet effet, analogue à celui rencontré dans l'acrylonitrile (Bensasson 1963) peut ne pas être seulement dû à la différence des paramètres cristallins, mais aussi à la possibilité d'existence de mouvements moléculaires différents dans les deux phases.

II.- Influence des mouvements dans la phase solide

Nous avons vu (chapitre I) que certains composés présentaient une ou plusieurs phases solides dans lesquelles existaient des mouvements de réorientation de la molécule autour de positions d'équilibre en plus des librations habituelles. On a montré expérimentalement que dans ces phases les coefficients d'auto-diffusion avaient des énergies d'activation relativement basses (Hood 1966), ce qui implique une vitesse de réaction élevée. Dans le cas particulier des polymérisations en phase cristalline le facteur important résidera plus dans la possibilité de réorientations, amenant la molécule dans une position favorable ou défavorable à l'avancement de la réaction, que de diffusion du monomère vers la chaîne croissante, encore que ce facteur soit très important à certaines températures.

Un cas intéressant est fourni par le trioxane : si ce composé est préparé par refroidissement très lent du liquide, on observe au cours du réchauffement un changement de la largeur de la raie de résonance RMN à 328°K (Nishii 1962 - Komaki 1963) correspondant soit à la rotation autour de l'axe C_3 , soit à la conversion chaise-bateau. Ce changement n'est pas accompagné par une variation de chaleur spécifique (Dworkin 1963 - Nauta 1964) car il n'y a pas apparition de nouvelles orientations discernables (Darmon 1967).

Si le trioxane solide est obtenu en refroidissant rapidement le liquide, on n'observe aucune variation sensible du spectre RMN. Le comportement de la post polymérisation au dessus de T_{tr} est différent dans les deux types de solide, celui qui a été rapidement refroidi polymérisant plus vite que celui qui l'a été lentement. On peut en conclure que l'orientation favorable des molécules y est maintenue constamment puisque le rendement limite est le même dans les deux cas (Nishii 1962).

Ce même processus, mais jouant dans le sens favorable à la polymérisation, peut expliquer les rendements supérieurs observés dans le bromure de trivinyl phosphonium car les mouvements moléculaires sont souvent plus importants dans les phases métastables. Nous verrons à propos de l'acrylonitrile qu'un effet analogue est probable.

Une augmentation très forte des mouvements moléculaires a également lieu au moment des transitions de phase (Ubbelohde 1965 - 1966). Quel que soit le mécanisme intime de ces transitions : fluctuations de densité comme le pense Munster (1952), fluctuations hétérophases avec formation d'un crystal hybride (Frenkel 1939 - Ubbelohde 1966) nucléation et croissance d'une phase dans l'

autre (Kitaigorodskii 1965), elles sont accompagnées d'un déplacement plus ou moins important des molécules, ce qui se traduit par une augmentation de la diffusion. L'augmentation de la réactivité aux températures de transition fut remarquée pour la première fois par Hedvall (1931) qui, d'ailleurs, l'attribua à la formation de phases cristallines instables. Cet effet a permis dans un grand nombre de cas (Szwarc 1960-1962-1965 - Semenov 1961a - Bensasson 1963b - Marx 1966) de lier la disparition de radicaux, produits en phase solide à 77°K, à l'existence de transitions. Aussi n'est-il pas étonnant de trouver des rendements élevés de radiopolymérisation à des températures voisines des températures de transition, qu'il s'agisse de transitions solide-solide ou solide-liquide.

Un bon exemple des premières est encore fourni par le trioxane. Nous avons montré dans un travail antérieur (Dworkin 1963) confirmé par la suite (Nauta 1964) que la post-polymérisation du trioxane irradié débute à 322°K, c'est-à-dire à 5 ou 6 degrés de la transition signalée par Nishii. Et Okamura et coll. (1962) (Hayashi 1964) ont montré que la vitesse de post-polymérisation était maximum à 325°K, au moment où les librations sont les plus importantes, sans qu'il y ait d'orientations défavorables. Dans le cétyl méthacrylate (Hardy 1964) la réactivité augmente également au voisinage d'un point de transition du second ordre.

On a de même observé très souvent que les rendements étaient plus élevés au voisinage du point de fusion. Citons seulement le cas de l'hexaméthyl cyclo-trisiloxane (Lawton 1956), de l'isobutylène (Barkalov 1964) ou du méthacrylate de méthyle (Lipscomb 1967) : l'augmentation de réactivité est liée à l'importance des effets prémonitoires de la fusion. Un cas intéressant est fourni par l'acrylonitrile (Bensasson 1964) dans lequel le rendement augmente avec la température et diminue à une température inférieure de quelques degrés à la température de fusion. Un cas analogue a été rencontré par Hardy (1967) dans l'acide norborène carboxylique.

L'effet des transitions de phase est également très sensible dans le cas où les monomères ont été irradiés en phase vitreuse, soit à l'état pur comme l'acétate de vinyle (Barkalov 1964) soit dans des mélanges comme l'huile de paraffine + méthacrylate de méthyle (Amagi 1962). Dans ces composés, la disposition des molécules ne favorise pas la polymérisation à l'état cristallin. S'ils sont à l'état vitreux on note une augmentation brutale des rendements au moment de la transition vitreuse et de la recristallisation (Goussakovskaïa 1968).

La relation entre mouvements moléculaires et polymérisation a également été montrée pour des irradiations ayant lieu à des températures éloignées des transitions de phase. On sait que les défauts de toute nature favorisent la diffusion dans leur voisinage (Stone 1960 - Benard 1960 - Seeger 1957) en abaissant l'énergie d'activation nécessaire. Par microscopie électronique on a montré que la polymérisation de l'amide acrylique (Sella 1962) ou de dérivés phénylés du méthacrylamide (Azori 1967) débutait aux joints de grain de ces cristaux pour se propager ensuite le long de directions cristallographiques correspondant peut être à des concentrations de défauts plus importantes.

Le polymère lui-même pourra jouer un rôle analogue : mais son influence sera tantôt de favoriser la poursuite de la polymérisation : amide acrylique (Baysal 1960) méthacrylate de méthyle (Lipscomb 1967) tantôt, au contraire, de l'inhiber relativement tôt : β propialactone (Okamura 1962) ou 3-3 bis chlorométhyl oxétane (Okamura 1962).

- 0 -

CHAPITRE VII

METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES PAR CALORIMETRIE

A - METHODES THERMOCHIMIQUES

I.- Principe

Les méthodes thermochimiques cherchent à déterminer aussi directement que possible la quantité d'énergie associée à l'avancement d'une réaction. Dans la partie calorimétrique, on mesure la quantité de chaleur, résultant d'un avancement connu de la réaction, qui a fait passer le calorimètre préalablement étalonné de la température T_A à la température T_B . Dans la partie chimique il est nécessaire :

- 1) d'établir que la réaction observée est bien la réaction recherchée,
- 2) de mesurer l'avancement de la réaction.

Pratiquement, on opère soit en isolant aussi parfaitement que possible du milieu extérieur le récipient où se fait la réaction (calorimétrie adiabatique), soit en liant ce récipient à un système de grande capacité calorifique (calorimétrie d'échange ou isotherme). Mais on peut concevoir un calorimètre dans lequel la grandeur mesurée n'est plus la quantité de chaleur associée à $T_B - T_A$, mais le flux de chaleur existant entre le récipient et le milieu extérieur lors d'un processus physique ou chimique (calorimétrie diathermique).

Nous avons opéré avec deux de ces méthodes : la calorimétrie adiabatique et la calorimétrie diathermique.

II.- Partie calorimétrique

1) Calorimétrie adiabatique

a) Appareillage utilisé

Par calorimétrie adiabatique, nous avons pu suivre deux types de processus : l'un ayant lieu au cours de l'irradiation, l'autre au cours du réchauffement des échantillons irradiés.

Dans les deux cas, nous avons utilisé un calorimètre adiabatique du type de ceux que nous avons décrits dans le chapitre II. En fait, ils avaient été conçus de manière à permettre une étude à l'intérieur d'une source de ^{60}Co .

b) Conditions d'irradiation - Dosimétrie

Pendant l'irradiation, les bâtonnets de cobalt radioactif viennent se placer tout autour du Dewar rempli d'azote liquide contenant le calorimètre : la position de l'échantillon doit être maintenue identique d'une expérience à l'autre pour avoir des résultats reproductibles.

Nous avons également effectué quelques expériences en utilisant un accélérateur d'électrons fonctionnant en générateur de rayons X. Dans ces conditions, la constance de position était extrêmement difficile à maintenir au cours d'expériences de longue durée.

Nous avons déterminé la dose reçue par le calorimètre en le remplaçant, toutes choses étant égales par ailleurs, par une ampoule contenant un actinomètre. Celui-ci était constitué par une solution de sel de Mohr (actinométrie de Fricke) ou par une solution d'acide oxalique (actinométrie de Draganic 1960). Les résultats obtenus par les deux méthodes étaient concordants : le débit de dose du rayonnement était voisin de 7×10^5 roentgen/heure.

Etant donné que les mesures se sont étendues sur une période très longue, nous avons tenu compte de la décroissance de l'activité de la source en utilisant un coefficient de baisse du débit de dose de 1 % par mois.

Pour les irradiations à l'accélérateur, la dosimétrie a été faite avec une chambre d'ionisation Victoreen mise à la place de l'échantillon.

c) Calcul de la chaleur de réaction

Réactions au cours de l'irradiation

Un échantillon placé dans le calorimètre adiabatique voit sa température augmenter dès le début de l'irradiation : l'absorption des photons γ par le produit étudié et par le récipient qui le contient y contribue pour une partie, le reste étant dû aux effets thermiques des réactions chimiques qui peuvent se produire sous l'action du rayonnement. La quantité de chaleur recueillie $Q = C_p \Delta T$ provient donc de deux sources.

Etant donné que les rayonnements électromagnétiques d'énergie comprise entre 0,2 et 2 Mev (ce qui est le cas des rayons γ du Cobalt) dissipent leur énergie essentiellement par effet Compton, on peut admettre qu'en première approximation l'énergie absorbée par gramme de produit sera proportionnelle au nombre d'électrons par gramme de produit. Pour une dose d'exposition de 1 Roentgen

l'énergie absorbée dans la substance étudiée est donnée par la relation :

$$(1) \quad E_{\text{erg/g}} = 175,4 \frac{\sum \text{nombre atomiques constituants du produit}}{\sum \text{poids atomiques des constituants du produit}}$$

Cette relation permet de calculer la part d'énergie absorbée par le produit. Pour la contribution du porte échantillon, dont le poids n'est d'ailleurs pas constant d'une expérience à l'autre, il faut avoir recours à un étalonnage préliminaire.

Dans ce but nous avons mesuré entre 77 et 110°K la capacité calorifique de calorimètres contenant divers produits peu radiosensibles que nous avons ensuite irradiés. Nous avons recueilli dans chaque cas une certaine quantité de chaleur Q ; la contribution Q' due à l'absorption d'énergie dans le produit a été calculée par la relation (1) et la différence $Q - Q'$ a été attribuée à l'absorption dans le porte échantillon. Ces résultats sont donnés dans le tableau VII-I. Ils nous ont permis d'évaluer l'absorption dans le récipient à 1,110 calories/gramme de calorimètre/ 10^6 roentgen.

TABEAU VII-I

Produit	Dose exposition roentgen x 10^6	Q observée cal	Poids produit g	E elg/g	Q' produits cal	Q" Calorimètre cal	Poids calorimètre g	Q1 calorimètre cal/g/ 10^6 Roentgen
Propionitrile	1,34	72,35	13,286	95,6	40,77	31,58	23,586	0,997
"	"	76,08	"	"	"	35,31	"	1,114
Toluène	1,79	108,66	15,187	95,2	61,95	46,71	23,618	1,102
Huile de paraffine	1,60	103,85	14,346	102,0	56,0	47,85	24,402	1,226

Pour calculer la quantité de chaleur Q' due à l'absorption du rayonnement dans un des corps étudiés nous employons la relation (1). Puis nous calculons la contribution du récipient Q'' par $1,110 \times \text{Poids du calorimètre vide} \times \text{Dose d'exposition en Roentgen}$. La différence éventuelle q entre la somme de ces deux valeurs ($Q' + Q''$) et la chaleur effectivement recueillie Q est attribuée aux effets thermiques des réactions chimiques se déroulant au cours de l'irradiation.

L'emploi de la valeur moyenne 1,110 calories/g calorimètre/ 10^6 roentgen conduit à une erreur sur Q'' qui est loin d'être négligeable, puisqu'elle atteint

$\pm 5 \%$ de la quantité de chaleur recueillie.

Nous avons indiqué que la température de l'échantillon augmentait pendant l'exposition aux rayons γ . Il faut donc se placer dans des conditions où la température du système n'est pas assez élevée pour provoquer les réactions chimiques dues au réchauffement du monomère irradié. Afin de pouvoir néanmoins étudier le produit à des doses élevées, nous fractionnons l'irradiation en périodes de durée égale (généralement 90 ou 120 mn) séparées par un refroidissement du calorimètre à 77°K, au moyen d'hélium sous pression réduite introduit dans l'appareil : ces incréments d'irradiation sont donc fournis au système dans une gamme de températures comparables d'une expérience à l'autre.

Réactions au cours du réchauffement

Après avoir donné à l'échantillon une dose convenable, nous le réchauffons à une vitesse donnée soit de façon continue, soit de façon discontinue. La chaleur d'une réaction éventuelle se produisant au cours de ce réchauffement est obtenue en calculant la différence qui existe entre l'énergie fournie à l'échantillon irradié pour passer de la température T_A à la température T_B et celle qui avait été donnée à l'échantillon non irradié pour parcourir le même intervalle de température.

Les mesures et la méthode de calcul de cette quantité de chaleur sont assez précises pour qu'une différence observée $Q_{\text{irr}} - Q_{\text{non irr}}$ de $0,5 \% Q_{\text{non irr}}$ soit significative.

2) Calorimétrie diathermique

a) Appareillage

Cette méthode a été développée dans le laboratoire du Professeur V.I. Guldanskii à l'Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'URSS. Nous avons pu, dans ce laboratoire, effectuer un certain nombre d'expériences sur les réactions ayant lieu au cours du réchauffement d'échantillons irradiés.

Il s'agit de transformer en un signal électrique le flux de chaleur générée ou absorbée dans la partie "laboratoire" (contenant le produit étudié) d'un calorimètre différentiel, au cours d'un processus exo ou endothermique (Barkalov 1965) : pour cela on relie thermiquement à un même bloc de cuivre massif, les deux cellules "laboratoire" et "référence" (contenant un produit inerte) au moyen de deux séries de thermocouples montés en opposition. On ne détecte ainsi que des différences de comportement vis-à-vis d'une sollicitation extérieure

identique pour les deux cellules. Si les transferts de chaleur se font principalement par l'intermédiaire des thermocouples, on aura une bonne représentation des effets thermiques recherchés, tout en évitant d'enregistrer les erreurs possibles dues aux fluctuations des conditions extérieures.

Les thermocouples sont obtenus en enroulant un ruban de constantan (épaisseur 0,02 mm) sur une plaquette de mica (épaisseur 0,05 mm) et en recouvrant la moitié de la surface du ruban par un dépôt de cuivre électrolytique : on réalise ainsi 50 jonctions cuivre-constantan en série de chaque côté de la plaquette.

Une face de cette batterie, placée verticalement, est collée par sa partie active sur un cylindre d'acier inoxydable (épaisseur 0,2 mm) destiné à recevoir les cellules qui y coulisent avec un frottement doux (Fig. VII-1). Chaque cylindre (référence et laboratoire) comprend quatre batteries. L'autre face de chaque batterie est collée à l'intérieur d'un bloc de cuivre ($\varnothing = 100$ mm $L = 200$ mm). Cette pièce qui peut être chauffée électriquement, est placée à l'intérieur d'un autre bloc de cuivre qui plonge dans un vase Dewar rempli d'azote liquide : on réalise ainsi un ensemble de grande inertie thermique.

Les cellules ont un corps en Kovar enfermant un volume utile de $1,5 \text{ cm}^3$ (Fig. VII-2). A leur partie supérieure on soude à l'étain une feuille de cuivre mince (0,1 mm). Leur partie inférieure peut être reliée à une rampe de dégazage (10^{-4} mm Hg) au moyen d'un tube en verre au Molybdène (soudable au Kovar) qui est scellé après remplissage.

L'utilisation d'un calorimètre diathermique est délicate : elle nécessite une reproductibilité aussi parfaite que possible dans la réalisation matérielle des cellules laboratoire et dans leur remplissage. Il est également nécessaire d'avoir une sensibilité égale aux processus endo ou exothermiques. Or le mode de fabrication des thermocouples ne permet pas d'avoir des caractéristiques électriques identiques d'une batterie à l'autre : les différences sont compensées en shuntant chaque partie de l'appareil par des résistances de valeur convenable.

Le signal est détecté par un potentiomètre enregistreur (type EPP06, très comparable au Speedomax série U).

b) Calcul de la chaleur de réaction

Etalonnage

Le signal correspondant à un flux thermique donné a été déterminé en dissipant dans la cellule laboratoire une quantité de chaleur connue obtenue par

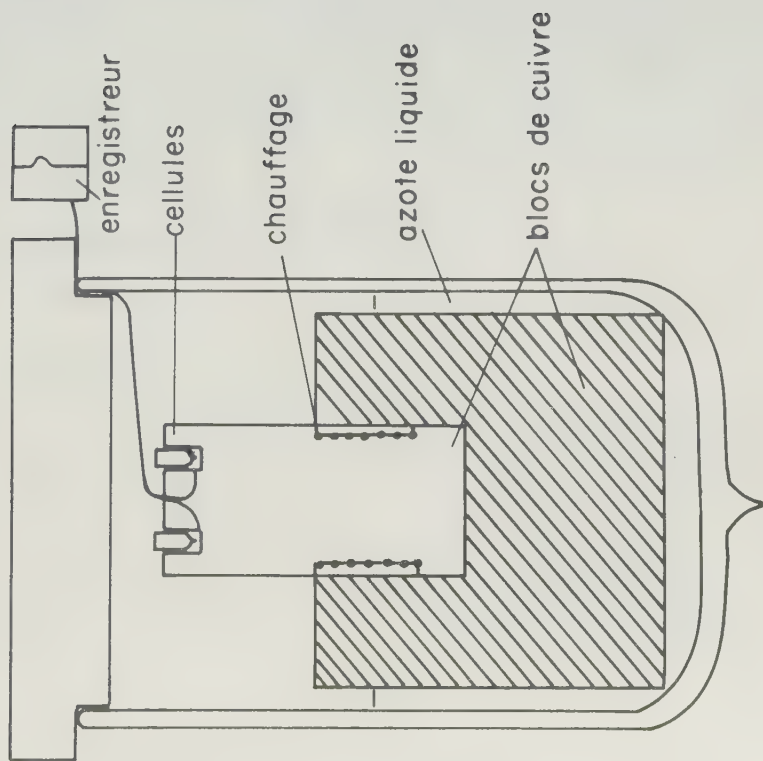


Fig. VII.1 a

CALORIMETRE DIATHERMIQUE DIFFERENTIEL

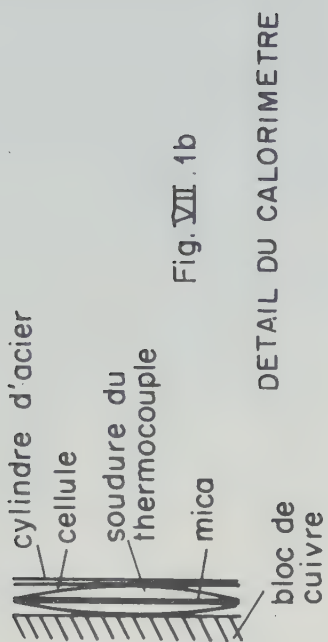


Fig. VII.1b

DETAIL DU CALORIMETRE

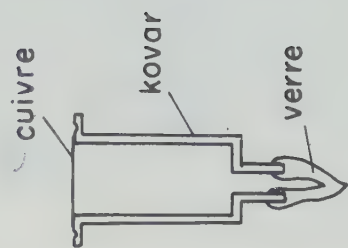


Fig. VII.2 - CELLULE D'IRRADIATION

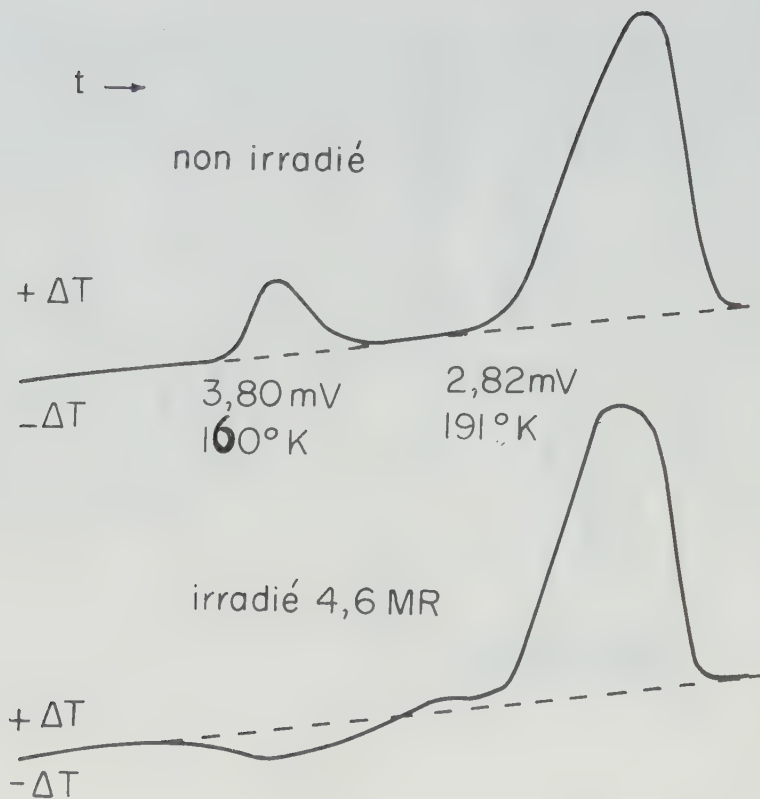


Fig. VII.4 – Processus thermiques en calorimétrie diathermique

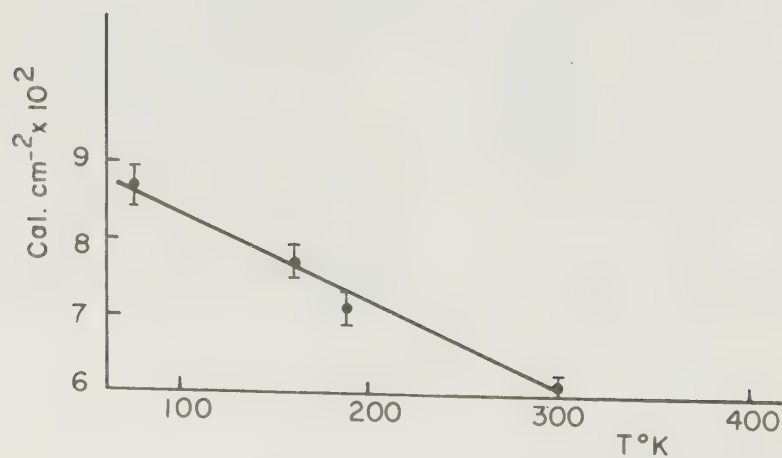


Fig. VII.3 – Sensibilité du calorimètre diathermique

effet Joule dans une résistance électrique.

La surface du pic obtenu a été mesurée en pesant un report sur calque. Mais la sensibilité de l'appareillage diminue avec la température, par suite de la baisse du pouvoir thermoélectrique du couple cuivre-constantan. Entre 300 et 77°K elle passe de $6,1 \times 10^{-2}$ calories/cm² à $8,7 \times 10^{-2}$ calories/cm² de façon à peu près linéaire (Figure VII-3).

Le peu de temps dont nous avons disposé pour la construction de cet appareil et sa mise au point ne nous a pas permis d'obtenir une thermostatisation correcte : aussi avons-nous opéré constamment dans des conditions dynamiques, en réchauffant le bloc et les cellules à la même vitesse dans chaque série d'expériences. La reproductibilité du signal, déterminée en observant la fusion et la transition dans l'acrylonitrile, est de 3,5 % à 190°K et de 4,6 % à 160°K.

Chaleur de réaction

Le problème de la détection est souvent compliqué par le manque de repères pour évaluer la ligne de référence lorsque se succèdent pics endo et exothermiques, ce qui est le cas des échantillons irradiés (Fig. VII-4) : nous avons extrapolé linéairement la ligne de base entre les températures où elle était plane et avons considéré que tout ce qui était d'un même côté de la ligne était soit endo soit exothermique.

Les quantités de chaleurs correspondantes ont été déduites de la surface des pics et comparées à celles des échantillons non irradiés.

c) Conditions d'irradiation - Dosimétrie

Les irradiations ont été faites au moyen d'électrons de 1,5 Mev, ce qui a posé certains problèmes de refroidissement, de centrage de l'échantillon par rapport au faisceau et de maintien du débit de dose.

La conversion intensité de courant-dose reçue a été faite en mesurant par spectroscopie optique le rendement de polymérisation en phase solide d'échantillons de phénylacétylène.

III.- Partie chimique

Après avoir observé le réchauffement de l'échantillon nous séparons le monomère du polymère par évaporation sous vide. Dans le cas des mélanges huile de paraffine ou adipate de diisodécyle-monomère, cette séparation nécessite préala-

blement une dissolution de la matrice dans un grand excès d'ether de pétrole.

Nous mesurons ainsi un rendement en polymère, mais nous ne pouvons pas attribuer sans ambiguïté tous les effets thermiques observés à la réaction de polymérisation : en particulier au cours de l'irradiation, et même pour des composés peu radiosensibles, une partie de l'énergie des photons est utilisée à initier des réactions chimiques que nous ne connaissons pas en détail, surtout du point de vue thermique. L'excès d'énergie observé n'est donc pas nécessairement dû à la réaction de polymérisation prise dans son ensemble, c'est-à-dire à l'exothermicité de la réaction monomère $\rightarrow$ polymère. Nous pouvons cependant penser que l'évolution de l'excès d'énergie soit représentative de cette réaction.

Par ailleurs, à côté du polymère, il se forme une certaine quantité de télomères qui peuvent s'évaporer lors de la séparation monomère-polymère, ce qui conduit à des rendements en polymère plus faibles qu'en réalité.

B - PREPARATION DES ECHANTILLONS

I.- Acrylonitrile

Pour la calorimétrie adiabatique nous avons introduit 17 cm^3 de monomère dans le calorimètre et dégazé les échantillons avant scellement. En calorimétrie diathermique les cellules contenaient $1,5 \text{ cm}^3$ de produit.

Les échantillons ont été, sauf exception, préparés de façon à obtenir la forme thermodynamiquement stable à la température d'irradiation : refroidis sans précautions jusqu'à 110°K , ils ont été réchauffés à 155°K où ils ont été maintenus au moins 40 mn, puis lentement refroidis jusqu'à 77°K .

II.- Mélanges monomères - matrice vitreuse

Lorsque le monomère était liquide à la température ambiante, le mélange a été fait en introduisant successivement dans le calorimètre les quantités requises de monomère et d'huile.

Le chlorure de vinyle (contenu sous pression dans une bouteille) a été d'abord détendu et pesé dans un récipient auxiliaire, puis distillé sous vide dans le calorimètre contenant déjà la quantité voulue de matrice.

Ces mélanges ont tous été irradiés après avoir été refroidis par tremp

directe dans l'azote liquide selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II.

C - PRODUITS UTILISES

Acrylonitrile : L'acrylonitrile utilisé provenait soit de la "Badische Anilin" soit d' "Ugilor". Il a été bidistillé et son degré de pureté a été contrôlé par absorption UV à $\lambda > 2500 \text{ Å}$ où il montrait une densité optique inférieure à 0,02 pour une épaisseur de 1 cm, ce qui indique l'absence de la principale impureté (divinyl benzène).

Chlorure de vinyle (St Gobain) : Ce monomère a été utilisé sans distillation préalable.

Méthacrylate de méthyle : Le méthacrylate de méthyle a été doublement distillé avant utilisation.

L'huile de paraffine (Touzart et Matignon) et l'adipate de diisodécyle (BP) ont été utilisés sans distillation préalable.

Le Méthyl tetrahydrofuranne (Eastman-Kodak) a été purifié par traitement sur fil de sodium, puis distillé sous pression réduite d'azote et conservé sous vide.

- 0 -

CHAPITRE VIII

RADIOPOLYMERISATION DE L'ACRYLONITRILE EN PHASE SOLIDE

I.- Introduction

La radiopolymérisation en phase solide de l'acrylonitrile a été l'objet de nombreuses études depuis 1959 (Bensasson 1959 - Bensasson 1960 - Amagi 1962-Barkalov 1962-1964a-b - Chapiro 1967c - Danon 1967 - Sobue Tabata 1960). De ces travaux, qui ont montré l'importance des conditions de préparation et d'observation des échantillons, on peut dégager un certain nombre de faits.

1. Si l'irradiation a lieu à 77°K et le monomère irradié très rapidement réchauffé, il existe une conversion limite à environ 5 % de polymère qui est atteinte pour une dose de 3 à 4 mégarads. Ce rendement limite est plus élevé si le réchauffement est effectué lentement ou si l'irradiation est faite à des températures comprises entre 140 et 185°K.

2. A partir des rendements en polymère obtenus à différentes températures pour des temps d'irradiation identiques, on peut tracer un diagramme d'Arrhénius et déterminer une énergie d'activation apparente. Celle-ci change brusquement à certaines températures qui dépendent du mode de préparation de l'échantillon. Sa valeur absolue est plus importante si le solide a été obtenu par refroidissement brutal du liquide.

3. Si on porte un échantillon irradié à 77°K à des températures supérieures à 140°K, on peut mettre en évidence une réaction de post polymérisation qui cesse au-dessus de la température de fusion.

4. La masse moléculaire des polymères obtenus en irradiant le solide à des températures inférieures à 140°K, diminue avec la dose reçue.

5. L'étude RPE des radicaux subsistant après la fin de l'irradiation à 77°K, montre principalement un spectre à 5 raies dû au radical $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CN}$. Lorsque la température d'observation augmente, ce spectre se transforme à partir de 120°K en un spectre à 3 raies attribué au radical $\text{R-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}$ <sub>1
CN</sub>. En même temps le nombre de radicaux diminue avec la température pour devenir nul à 185°K. (Bensasson 1963c-1964)

Notre contribution porte à la fois sur l'aspect statique (propriétés des phases solides) et dynamique (lieu et étendue des réactions) des problèmes posés. Une partie du travail a été faite en collaboration avec R. Bensasson.

II.- Résultats expérimentaux

1) Influence des propriétés des phases solides

La cinétique de la radiopolymérisation en fonction de la température s'explique par les propriétés des phases solides de l'acrylonitrile (Bensasson 1963a, Bensasson 1964):

En particulier nous avons pu interpréter l'influence des conditions de préparation de l'échantillon à partir des différentes phases solides observées antérieurement (chapitre III) selon que le solide a été obtenu par refroidissement lent (cas a) ou par une trempe brutale (cas b).

Dans le cas (a), et pour des irradiations effectuées entre 77 et 185°K, le rendement de polymérisation augmente au voisinage de la température de transition II→I (Figure VIII-1a). C'est également à cette température que le nombre de radicaux, produits lors d'une irradiation à 77°K, commence à diminuer, parallèlement à la transformation du radical hydrogéné en radical chaîne croissante. (Bensasson 1963c - 1964).

Dans le cas (b) les mêmes quantités présentent des discontinuités à certaines températures qui correspondent aux transitions Ia → Ib, Ib→II, II→I (Figure VIII-1b).

Nous avons vu dans le chapitre III que les transitions de phase II→I ou I→II étaient accompagnées par un changement de réseau cristallin. On a donc ici une manifestation particulièrement nette de l'effet Hedvall qui associe réactivité en phase solide et transitions de phase.

Nous avons déjà cité (Chapitre VII) le critère de Schmidt (Hirschfeld 1964) qui a constaté que la polymérisation en phase solide n'était possible que si les doubles liaisons étaient distantes de moins de 4Å. Dans la phase I de l'acrylonitrile, Renaud (1968) a montré 6 manières différentes de réaliser cette condition. Compte tenu de la présence de mouvements de réorientation des molécules (chapitre III) la polymérisation est donc beaucoup plus favorisée dans la phase I que dans la phase II, où le nombre de distances intermoléculaires répondant au critère de Schmidt doit être plus faible.

On ne doit donc pas s'étonner de rencontrer des rendements de polymérisation plus élevés lorsque l'irradiation a été faite dans la phase I, que celle-ci soit stable ou métastable.

2) Réaction pendant l'irradiation et réaction pendant le réchauffement

Le fait qu'on ait observé un rendement appréciable ($\sim 2\%$) en polymère avec des durées de réchauffement extrêmement courtes (2÷6 secondes) permet de penser que si une partie du polymère se forme par post polymérisation au cours du réchauffement, il y a néanmoins une certaine polymérisation au cours de l'irradiation, même à des températures très inférieures aux températures de transition de phase.

Abkin et coll. (Bruck 1966) Goldanskii et coll. (Barkalov 1966) Roussel (1966) ont obtenu du polymère après avoir irradié l'acrylonitrile à $4,2^\circ\text{K}$. Roussel a constaté en outre, que le poids moléculaire moyen de ce polymère était plus faible que celui du polymère obtenu après irradiation à 77°K , toutes choses étant égales par ailleurs : si le polymère se formait exclusivement en post polymérisation, on aurait dû observer le comportement opposé, puisque le rendement en radicaux à 4°K est très inférieur au rendement à 77°K .

Le polymère, observé après réchauffement d'un échantillon irradié à $T < 140^\circ\text{K}$ résulterait alors de deux mécanismes :

L'un, pour lequel Bensasson et Marx (1963) ont proposé un schéma radicalaire (radical hydrogéné $\text{CH}_3 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \rightarrow$ chaîne croissante), aurait lieu pendant le réchauffement. Pour l'autre, qui serait relatif à la polymérisation au cours de l'irradiation, on a proposé des schémas ioniques (Sobue 1960 - Amagi 1962) ou radicalaires (Bensasson 1963a) avec éventuellement propagation par chaînes énergétiques (Bensasson 1964 - Magat 1962) selon une suggestion de Semenov (1961b).

Au-dessus de 140°K , et quelle que soit la phase irradiée, les deux mécanismes existeraient simultanément.

Si une réaction au cours de l'irradiation est possible, elle doit conduire à un dégagement de chaleur important : ceci a été le point de départ de notre étude calorimétrique. D'autre part l'observation de l'échantillon au cours du réchauffement doit également permettre de chiffrer l'amplitude du processus de post polymérisation.

3) Dégagement de chaleur au cours de l'irradiation

Dans cet exposé nous appellerons "rendement thermique" la différence qui existe entre la chaleur recueillie au cours d'une irradiation et la chaleur calculée pour la simple absorption des photons γ dans le produit et le récipient qui le contient : nous l'exprimerons en calories moles⁻¹.

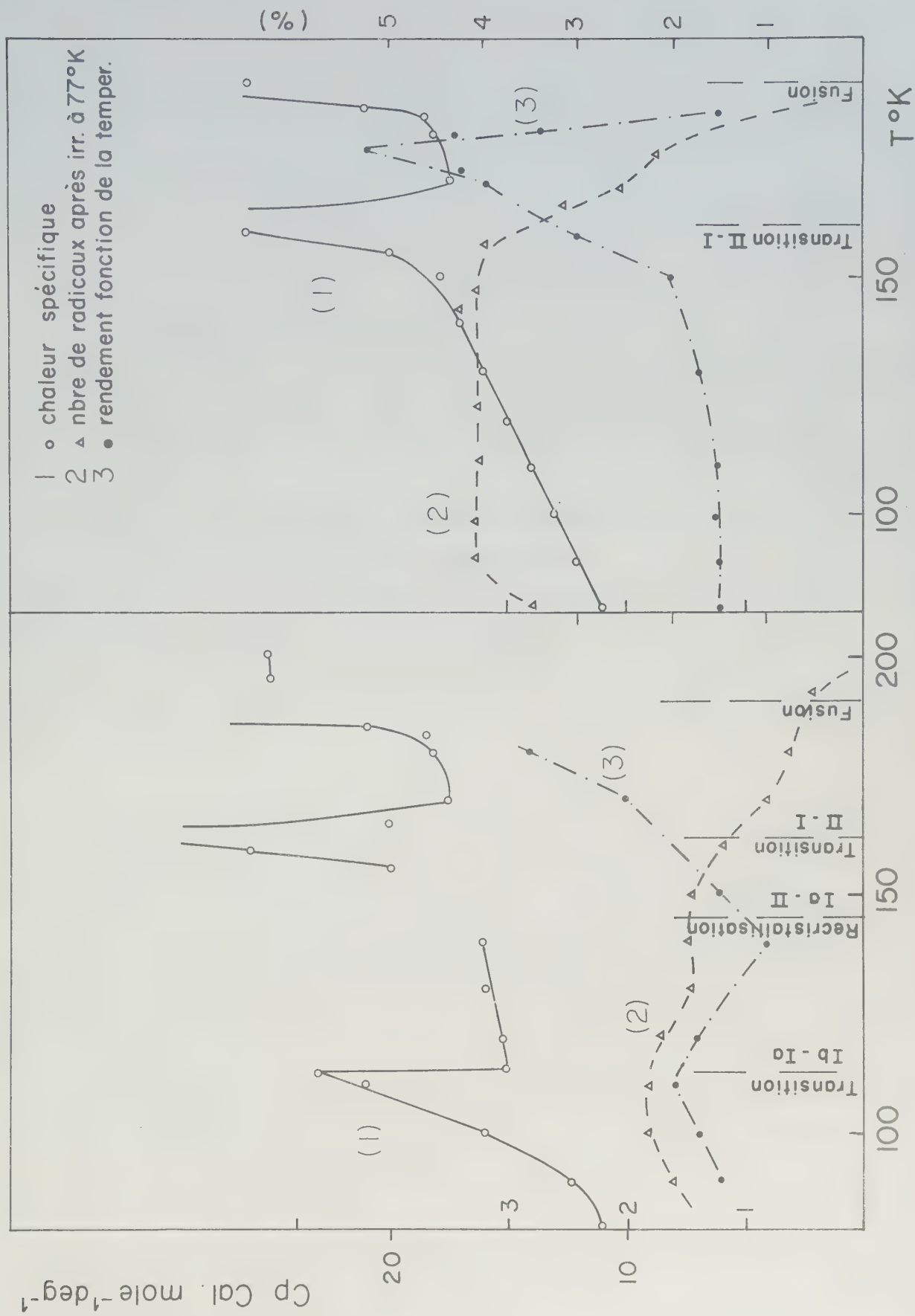


Fig. VIII. 1a

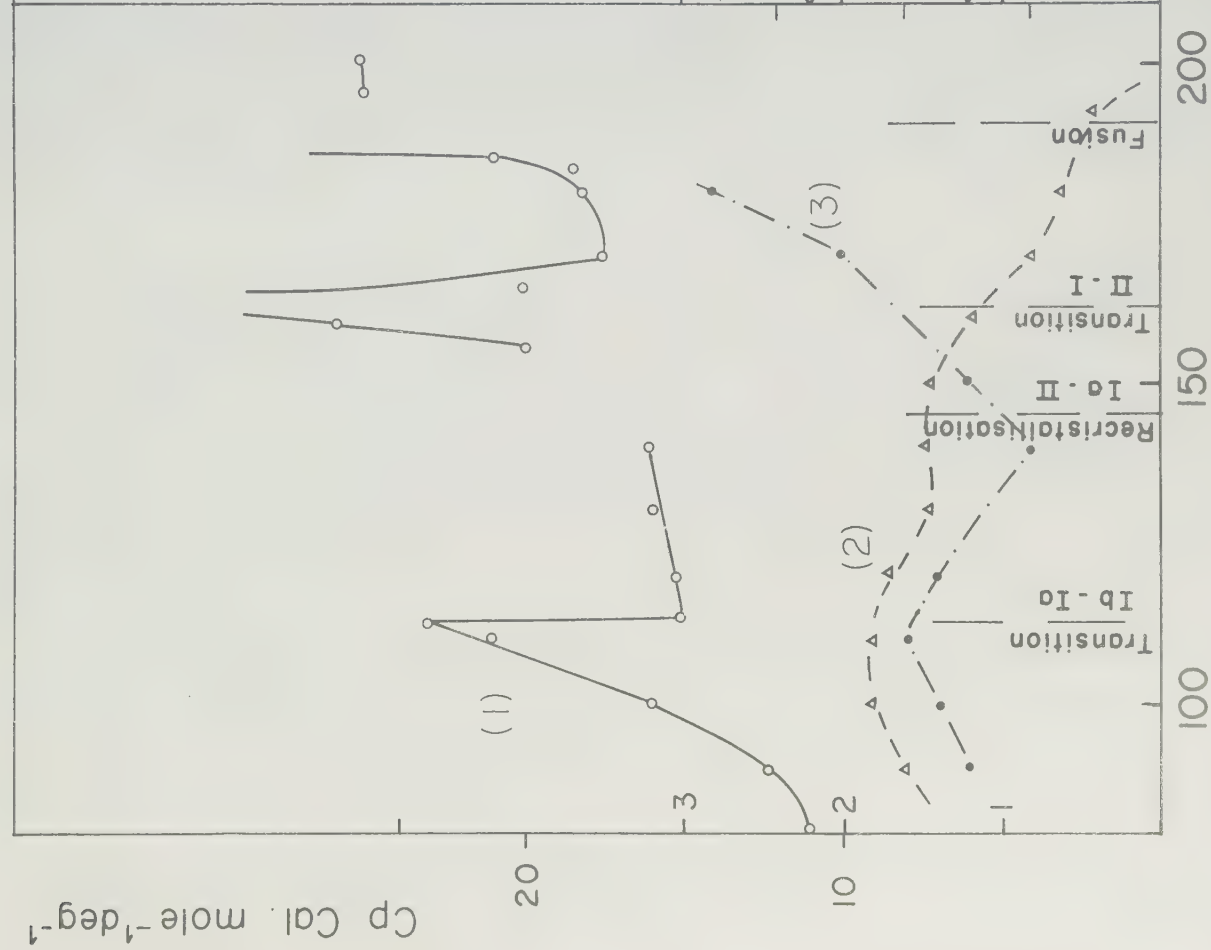


Fig. VIII. 1b

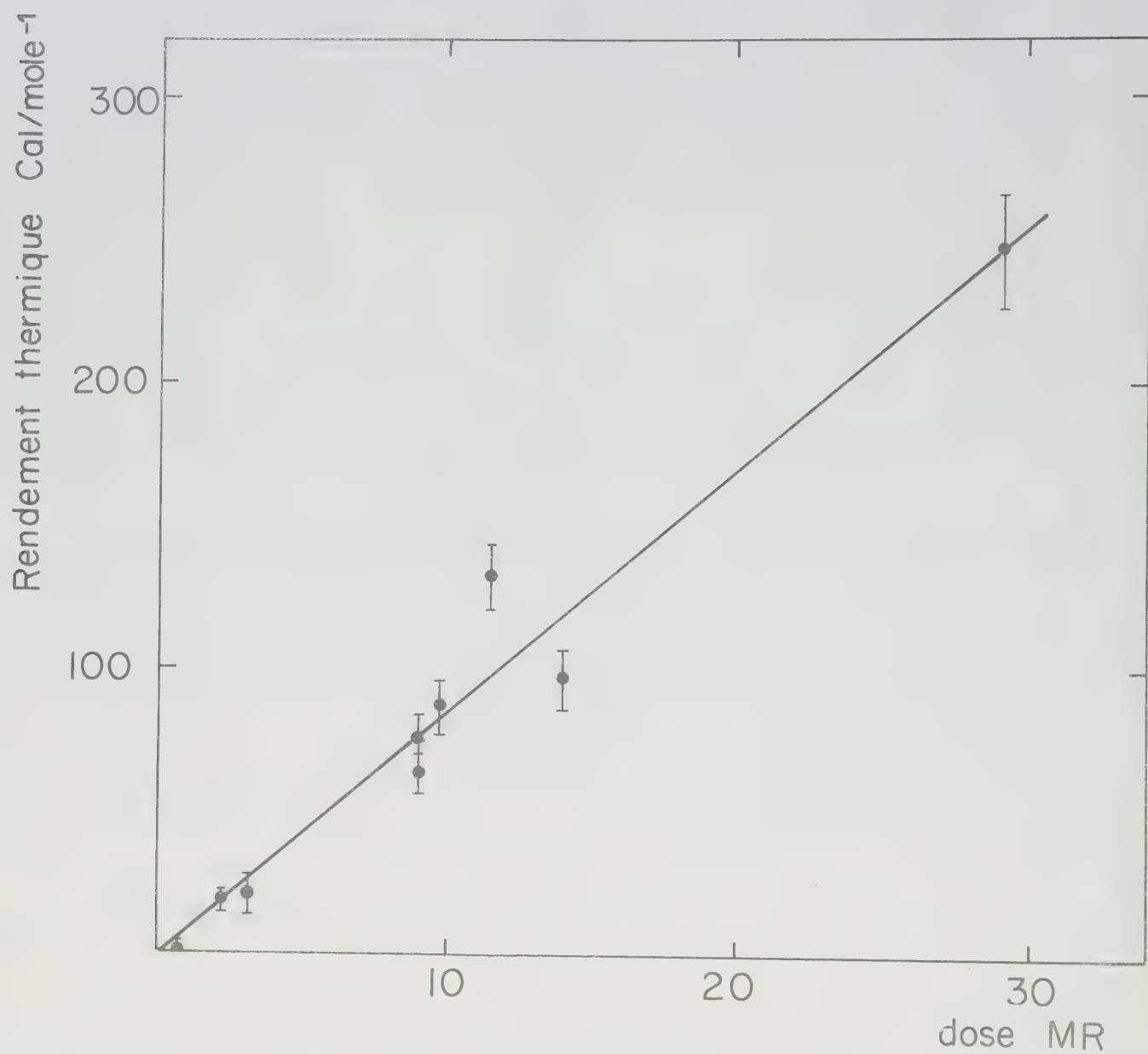


Fig. VIII. 2 – Rendement thermique dans l'acrylonitrile
Réactions pendant l'irradiation.

Le "rendement thermique", rapporté à la dose reçue, constituera le "rendement thermique spécifique" (exprimé en calories moles⁻¹ Megarad⁻¹). Cette quantité servira à comparer entre elles des expériences différentes. Nous avons donné au chapitre V, les raisons qui nous ont conduit à délivrer les fortes doses de rayonnement sous forme d'incrément successifs : le rendement thermique spécifique, calculé pour chaque incrément, servira alors d'élément de comparaison des effets de l'irradiation d'un incrément à l'autre.

a) Etude du rendement thermique

Nous avons irradié, entre 80 et 100°K, une série d'échantillons à des doses de rayonnement comprises entre 0,6 et 29 Mégarads. Le rendement thermique global relatif à chaque expérience, augmente linéairement avec la dose reçue (Fig. VIII-2) mais les écarts expérimentaux sont relativement importants.

b) Etude du rendement thermique spécifique

Influence de la pureté du produit

La pureté du produit étudié joue un rôle essentiel sur la valeur du rendement thermique spécifique : plus le produit est pur, moins le rendement est important. Cet effet est particulièrement marqué si on a distillé sous vide le monomère juste avant le remplissage du calorimètre. Pour des monomères appartenant aux mêmes lots on obtient les résultats du Tableau VIII-I.

TABLEAU VIII-I
Influence de la pureté du produit

Echantillon	Traitement	Dose MR	Rendement spécifique cal mole ⁻¹ MR ⁻¹
S ₄	distillé sous vide	8,91	26,0 ± 1,9
S ₅	brut	8,91	32,5 ± 2,6
S ₈	distillé sous vide	1,10	32,3
S ₉	brut	1,46	42,3

Le vieillissement du monomère provenant d'une même distillation permet une observation identique. Sur un intervalle de 6 semaines entre le début et la fin de la série d'expériences, le rendement spécifique passe de 24,6 à 33,0 cal/mole/MR pour des doses très voisines (≈ 0,73 MR).

Influence du polymère ajouté à l'échantillon

Nous avons vu que lors du réchauffement du monomère irradié il se formait

une certaine quantité de polymère. Si on fait suivre cette opération par une nouvelle irradiation à basse température en prenant soin de se placer dans la phase stable du monomère, on constate une augmentation du rendement thermique spécifique qui est montrée dans le tableau VIII-II.

TABLEAU VIII-II

Influence du polymère ajouté à l'échantillon

Echantillon	Traitement	Rendement spécifique cal/mole/MR	Dose MR
S ₇	o	32,3	0,73
	Post pol: 608 cal/ mole	37,7	1,47
	" 180 "	40,3	0,37
S ₁₂	o	35,5	0,69
	Post pol: 330 cal/ mole	40,7	0,69
	" 213 "	41,6	0,69

Influence de la dose

Si on examine l'évolution du rendement thermique spécifique avec la dose reçue par l'échantillon, en faisant abstraction des erreurs expérimentales occasionnelles (et qui sont quelquefois du même ordre de grandeur que l'effet observé) on constate qu'il existe deux comportements types (Figure VIII-3).

Si le rendement spécifique initial est inférieur à $35 \text{ cal/mole}^{-1} \text{ MR}^{-1}$ il augmente avec la dose jusqu'à cette valeur, la vitesse d'augmentation étant sensiblement la même pour tous les échantillons étudiés.

Par contre si le rendement spécifique initial est déjà supérieur à cette limite il ne varie pratiquement plus, même si les doses reçues sont très élevées.

Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée en laissant chauffer l'échantillon jusqu'à la température de transition sous la seule action du rayonnement au cours d'une même expérience.

Nous avons divisé la dose totale reçue par l'échantillon en intervalles

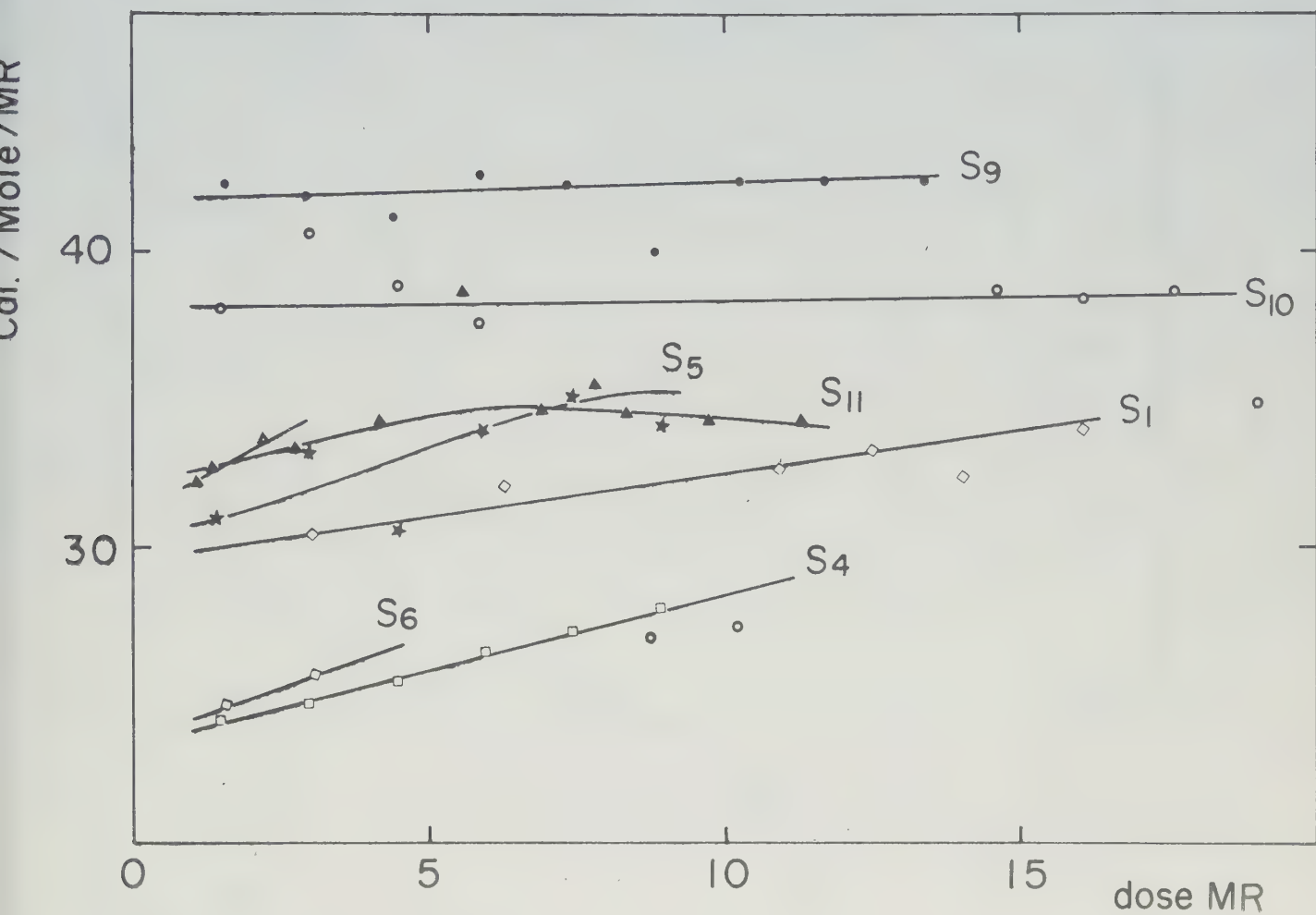


Fig. VIII.3 — Acrylonitrile — Evolution du rendement thermique spécifique avec la dose

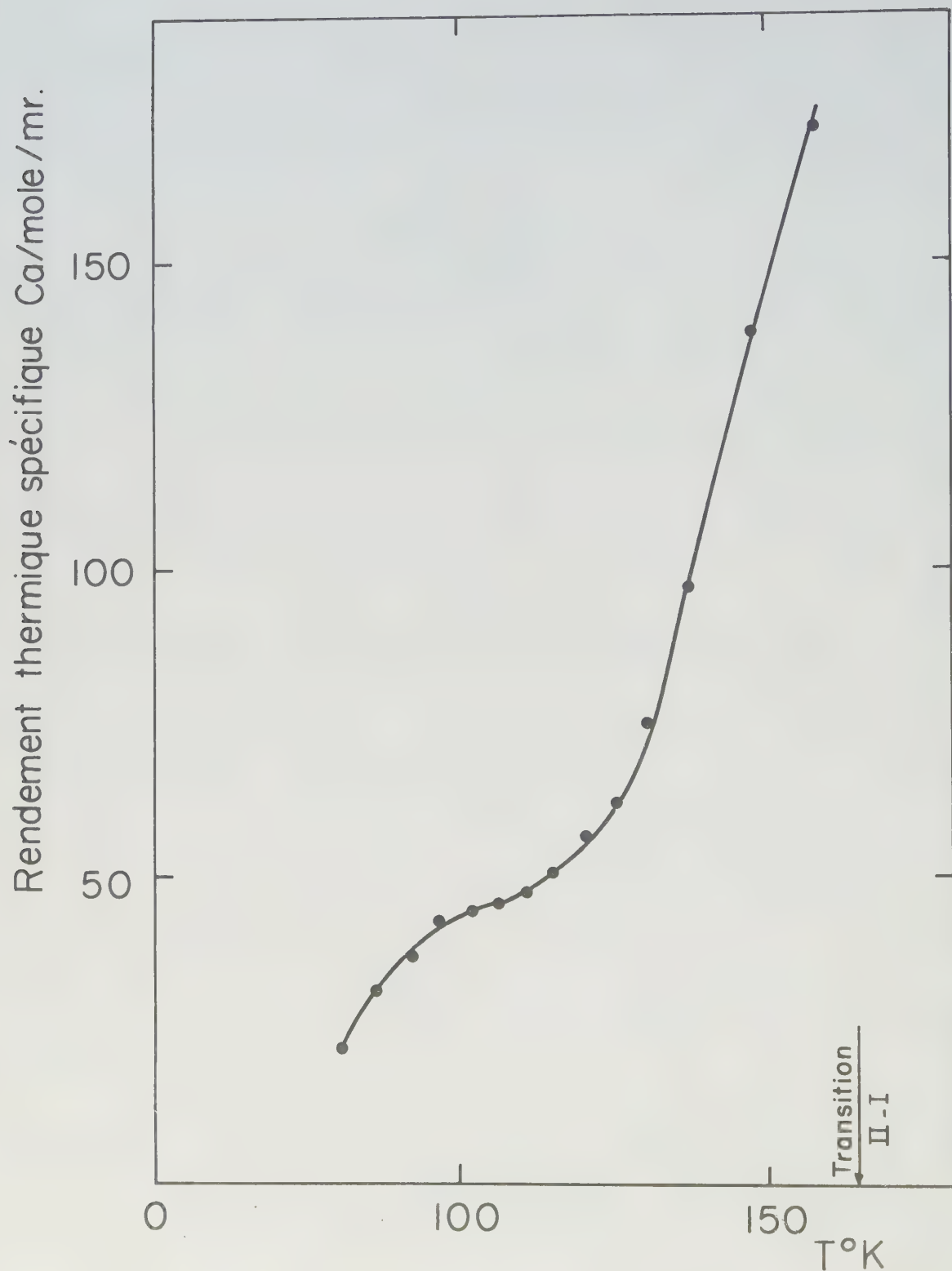


Fig VIII.4 — Variation du rendement thermique spécifique avec la température

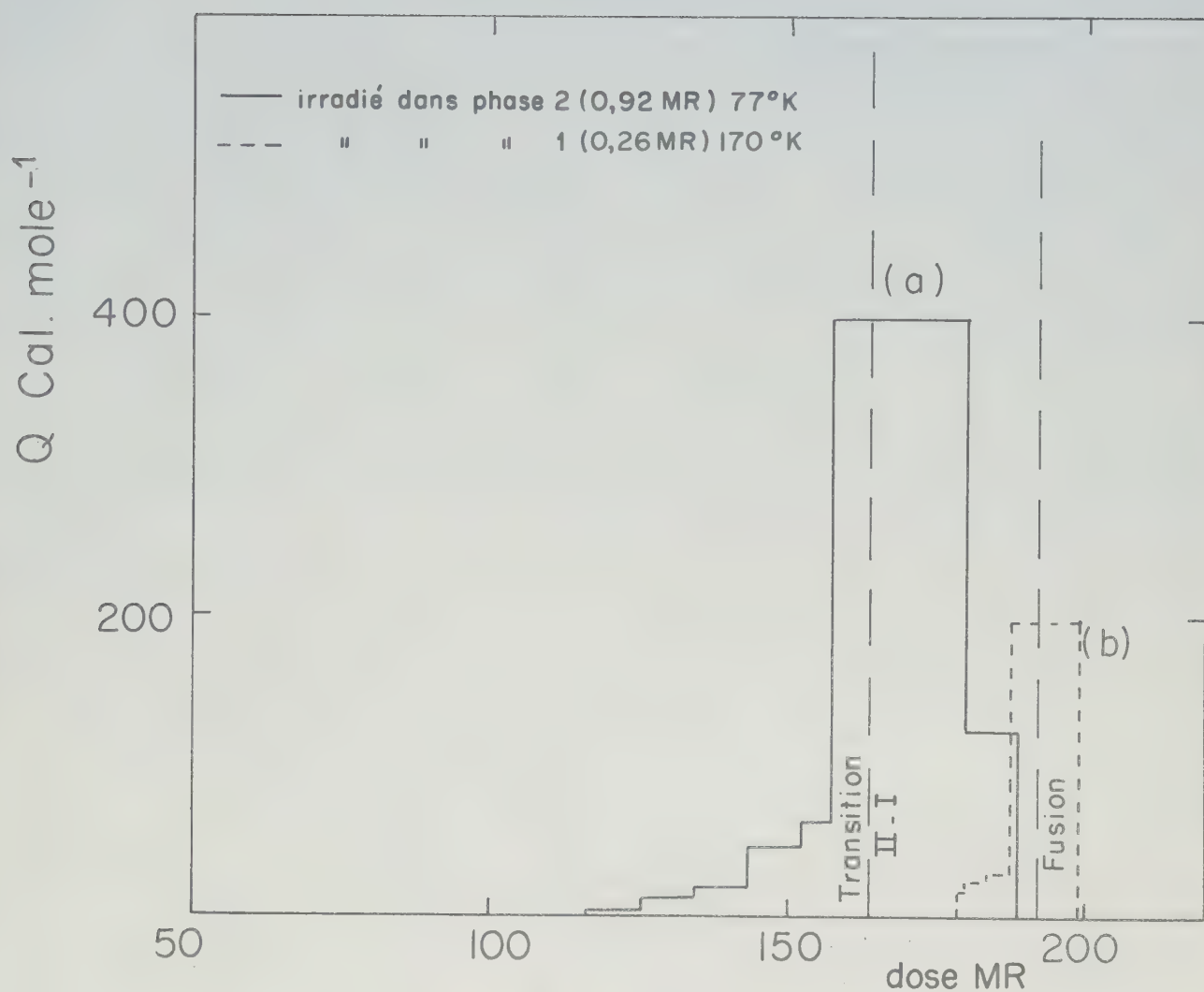


Fig. VIII. 5 — Dégagement de chaleur au réchauffement de l'acrylonitrile irradié.

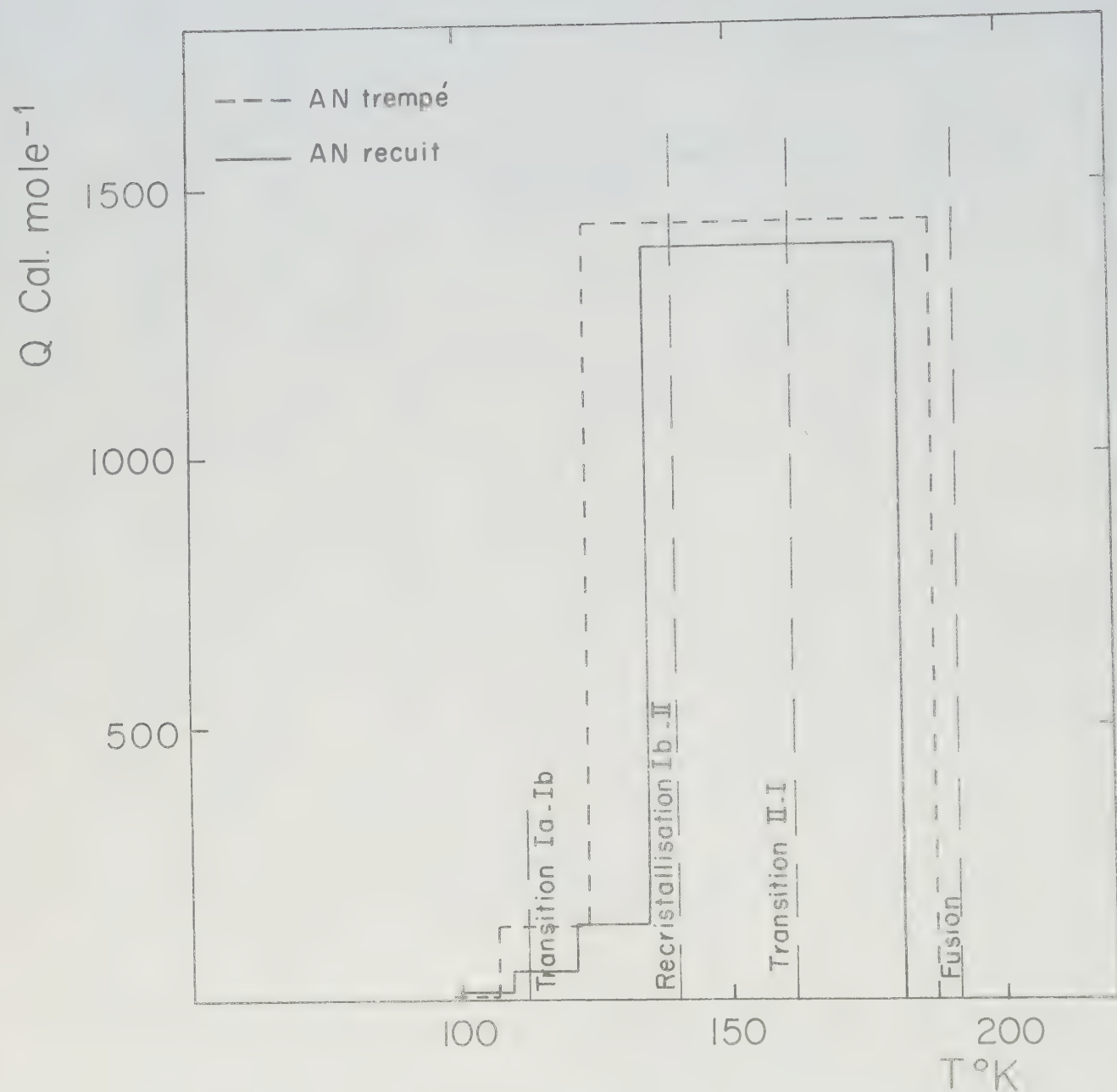


Fig. VIII. 6 — Dégagement de chaleur au réchauffement d'acrylonitrile irradié

égaux à 0,3 Megarads, ce qui nous a permis de calculer le rendement thermique spécifique et la température moyenne de l'échantillon dans chaque intervalle.

En fait nous avons simultanément une influence de la température et de la dose. Mais le rôle de celle-ci est beaucoup plus faible, autant qu'on en puisse juger par les résultats du paragraphe précédent. Nous pouvons noter que le rendement spécifique tend vers un plateau atteint vers 110°K et monte ensuite de plus en plus rapidement au fur et à mesure que l'on s'approche de la transition de phase (Figure VIII-4).

Influence de la phase solide irradiée.

Lorsque l'irradiation est effectuée dans la phase I, le rendement spécifique atteint $1450 \text{ cal mole}^{-1} \text{ MR}^{-1}$.

4) Dégagement de chaleur au cours du réchauffement

Pendant le réchauffement d'un échantillon irradié à 77°K, on observe un dégagement de chaleur considérable. En effectuant une montée en température très lente, on peut calculer ce dégagement de chaleur entre deux températures d'équilibre : ces résultats sont présentés sous forme d'histogrammes pour permettre leur comparaison.

a) Variation avec la phase irradiée (Bensasson 1963a - 1964)

Si l'irradiation a été faite à 77°K dans la phase II stable à basse température, le dégagement de chaleur débute aux alentours de 110°K : il devient de plus en plus important à mesure que l'on s'approche de la température de transition du monomère pur et cesse quelques degrés au-dessus de T_{tr} (Figure VIII-5a). On ne note pas de nouvelle réaction au point de fusion du monomère.

Après une irradiation effectuée à 170°K dans le domaine de stabilité de la phase I ($164 < T < 191^\circ\text{K}$) on observe une augmentation du dégagement de chaleur au voisinage de la température de fusion, et la fin de la réaction lors du passage à la phase liquide (Figure VIII-5b).

Si la phase I a été irradiée à 77°K à l'état métastable, on note un dégagement de chaleur légèrement plus élevé que celui obtenu dans un échantillon comparable de la phase II : la réaction débute faiblement à la transition $Ia \rightarrow Ib$ (voir chapitre III) et est exaltée près de la température de recristallisation (Figure VIII-6).

b) Variation avec la vitesse de réchauffement

Ce paramètre est assez difficilement contrôlable dans les expériences réalisées avec le calorimètre adiabatique. Aussi avons-nous groupé ces résultats en deux séries : dans celle qui correspond à un "réchauffement lent", il a fallu environ 3 heures pour parcourir l'intervalle 120-180°K ; le "réchauffement rapide" correspond à une durée de séjour variant entre 15 et 40 minutes dans le même intervalle de températures. Avec le calorimètre diathermique nous avons respectivement mis 30 et 16 minutes pour aller de 77°K à la température de fusion (Figure VIII-7).

Pour une même dose on constate qu'un réchauffement plus rapide conduit à un dégagement de chaleur moins important.

c) Variation avec la dose

Les différentes expériences, regroupées selon la vitesse de réchauffement utilisée, montrent qu'il existe une dose critique identique pour toutes les séries : au-dessous de cette dose le dégagement de chaleur augmente avec la durée d'irradiation et au-dessus il reste constant (Figure VIII-7).

La température où débute la réaction diminue régulièrement lorsque la dose augmente, mais le coefficient de proportionnalité n'est pas le même de part et d'autre de la dose critique : au-delà de celle-ci la température de début de la réaction ne varie plus que très peu (Figure VIII-8).

d) Variation avec la présence de polymère.

Après avoir réchauffé un échantillon peu irradié, nous l'avons refroidi et irradié à nouveau dans sa phase thermodynamiquement stable. L'influence du premier réchauffement sur le deuxième n'est pas très marquante : la chaleur dégagée est beaucoup plus sensible au temps de réchauffement (Tableau VIII-III a).

Si le monomère est irradié au-delà d'une dose voisine de 3 Mégarads et ensuite réchauffé, il n'est plus possible de retrouver, lors du refroidissement, la phase stable à basse température du monomère pur.

Pour pouvoir cependant étudier l'influence des perturbations profondes du réseau introduites par la présence du polymère, nous avons été amenés à arrêter le deuxième réchauffement à une température inférieure à T_{tr} .

On peut constater (Tableau VIII-III b) que les dégagements de chaleur rela-

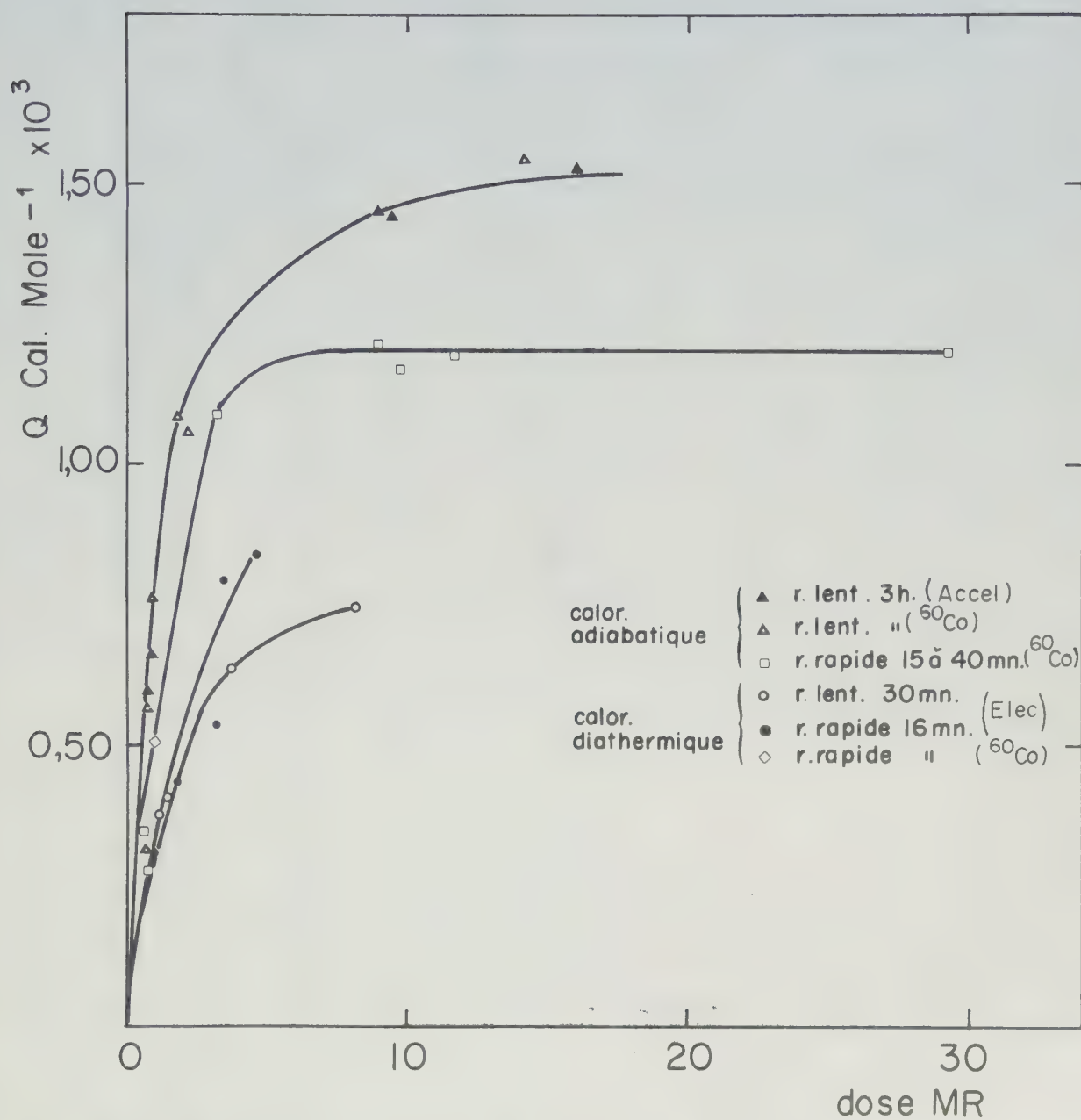


Fig. VIII.7 — Dégagement de chaleur dans l'acrylonitrile irradié
Variation avec la dose et la vitesse de réchauffement.

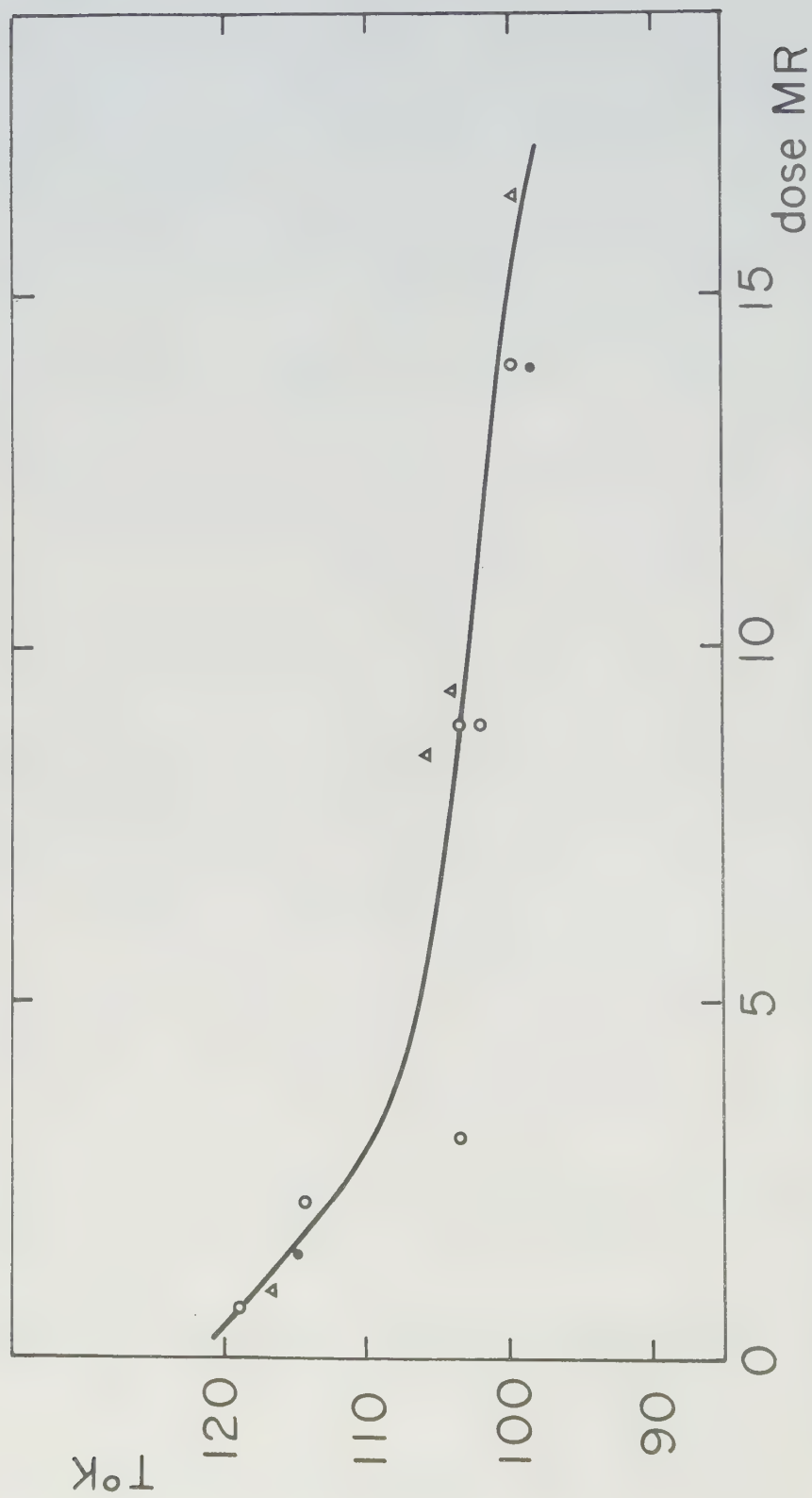


Fig. VIII. 8.— Variation de la température d'apparition du dégagement de chaleur pendant le rechauffement

tifs au premier et au dernier réchauffement, et qui concernent le même intervalle de température allant au-delà de la température de transition, sont très voisins. Il ne semble donc pas que le polymère formé au cours de ces opérations ait une grande influence sur le dégagement de chaleur.

TABLEAU VIII-III

Echantillon	Dose MR	Dégagement de chaleur cal mole ⁻¹	Temps réchauffement mn
a - S7	0,73	568	38
	1,84	900	50
b - S12	0,69	345	59
	0,69	213	135
	0,69	310	57
	0,69	330	30
	0,69	362	30
	0,69	354	25
	1,55	578	23
	0,69	360	29
	0,69	424	36
	0,69	347	54

5) Travaux similaires

A la suite de nos premières publications, deux autres équipes ont également abordé par des méthodes calorimétriques le problème de la polymérisation de l'acrylonitrile en phase solide.

Goldanskii et coll. (Barkalov 1965) ont opéré avec un calorimètre diathermique analogue à celui que nous avons décrit : ils ont observé pendant l'irradiation avec des électrons de 5 Mev un dégagement de chaleur cessant au bout de quelques minutes et n'ont pas remarqué de processus exothermique lors du réchauffement du monomère irradié. La comparaison entre la cinétique du dégagement de chaleur au cours de l'irradiation et le rendement gravimétrique observé dans d'autres expériences en fonction de la dose, révèle un parallélisme étroit : la réaction cesse quand on a atteint le rendement limite.

Ces expériences sont très sujettes à caution, et leur mise en cause n'est pas seulement de notre fait. Goussakovskaïa (1967-1968) n'a pas pu retrouver les résultats de Barkalov en opérant avec un montage plus élaboré : il faut donc admettre qu'au cours de l'irradiation, l'équilibre thermique n'a pas été mainte-

nu et que l'échantillon a été porté à une température supérieure à la température de fusion. Au cours de nouvelles expériences, Goussakovskaïa a obtenu des résultats en accord avec les nôtres pour le dégagement de chaleur après irradiation. Pendant l'irradiation (Goussakovskaïa 1967) elle n'a pas obtenu des résultats reproductibles permettant de conclure à l'existence d'une réaction.

Tal'roze et coll. (Kritskaïa 1964 - Kritskaïa 1968) opèrent avec un montage différent : ils absorbent entièrement un faisceau d'électrons de quelques Kev dans une pellicule d'acrylonitrile de 0,1 mm d'épaisseur. Leurs résultats sont comparables aux nôtres quant au comportement après irradiation. Pendant l'irradiation, l'acrylonitrile, de même que l'heptane, semble être le siège de réactions endothermiques, alors qu'aucun effet n'est associé à l'irradiation du benzène.

6) Discussion

a) Réactions pendant l'irradiation

L'ensemble des résultats obtenus laisse planer un doute sur l'attribution sans équivoque du rendement thermique observé pendant l'irradiation, à une réaction de polymérisation importante, ainsi que nous l'avions fait au début de notre travail (Bensasson 1963a).

Nous avons évalué à $\pm 5\%$ de la chaleur totale recueillie, l'erreur introduite par la méthode de calcul de l'énergie absorbée dans l'échantillon et son contenant. Dans tous les cas sauf un, la chaleur recueillie est plus grande que la chaleur calculée en adoptant la valeur maximum pour l'absorption des photons dans le calorimètre. Nous pensons donc que nos résultats correspondent effectivement à un fait expérimental, dont seule l'amplitude peut être sujette à caution.

Nous avons déjà signalé qu'après une irradiation à 77°K on ne détectait pas les radicaux correspondant à une chaîne croissante. Cette observation a été à la base des théories qui supposent que la polymérisation se fait par un mécanisme anionique (non détectable en RPE) (Amagi 1962 - Chapiro 1967c) ou que l'amorçage, la propagation et la terminaison se font pendant l'irradiation par un mécanisme différent de celui ayant lieu au cours du réchauffement (Magat 1962 - Bensasson 1964).

Par contre après une irradiation à 77°K on observe une certaine quantité de radicaux $\text{CH}_3 - \underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}$ (1) formés dans la réaction $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}$ (1) (Bensasson 1963c - Marx 1964).

La quantité de chaleur associée à cette réaction peut être estimée de deux façons : on peut calculer (Janz 1967) les chaleurs de formation de l'acrylonitrile et du radical hydrogéné qui sont respectivement 44,5 et 53,4 Kcal mole⁻¹. Connaissant la chaleur de formation de l'hydrogène (52 Kcal mole⁻¹), on en déduit l'exothermicité de la réaction (1) qui est de 42,6 Kcal mole⁻¹.

Mais on peut considérer aussi, que la réaction (1) aboutit à créer une liaison (C-H) et une liaison (C-C) aux dépens d'une liaison (C=C). En adoptant pour les énergies de ces liaisons les valeurs admises par Janz (1967), on trouve que la chaleur de la réaction (1) est de 38,7 Kcal mole⁻¹. Compte tenu des incertitudes dans des méthodes employées, l'accord entre les deux valeurs est très bon.

Le rendement G en radicaux $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{CH}}}$ est de 0,6 (Marx 1964). En considérant un échantillon d'1 mole et une dose de 1 Megarad, on formera 2×10^{19} radicaux dont la formation aura été accompagnée par un dégagement de chaleur égal à 1,4 cal. Cette valeur est environ 10 fois plus petite que le rendement thermique moyen que nous avons observé (17 cal mole⁻¹ Megarad⁻¹). On peut penser que les autres réactions possibles auront un effet thermique total encore plus petit que celui qui résulte de la réaction (1).

Dans ces conditions, on peut conclure à l'existence d'une polymérisation non négligeable au cours de l'irradiation à 77°K.

Nous avons vu (Chapitre V, Tableau V-VI) qu'à 80°K, la chaleur de polymérisation est de 14,0 Kcal mole⁻¹. En attribuant l'ensemble du rendement thermique que nous avons mesuré à la réaction de polymérisation, le rendement de celle-ci est d'environ 0,12 % pour une dose de 1 Mégarad.

Un calcul simple montre que dans les conditions de travail adoptées par Goussakovskaïa (1967) ou Kritskaïa (1968) le rendement thermique ne peut pas être observé, la sensibilité de leur calorimètre étant trop faible.

La variation du rendement spécifique avec la dose peut être comparée au comportement associé à la pureté du produit. Les défauts, qu'ils aient été introduits volontairement ou qu'ils aient été créés par l'irradiation (et ce seront dans ce cas des entités chimiques : ions, radicaux ou polymère) favorisent les possibilités de réaction. S'ils résultent de l'irradiation, ils ne seraient plus jouer un rôle au-delà d'une certaine limite (Figure VIII-3).

L'augmentation du rendement spécifique avec la température (Figure VIII-4)

peut s'interpréter en admettant qu'au-dessus de 130°K, on observe la réaction d'addition des doubles liaisons sur le radical hydrogéné ainsi que cela a été supposé par Marx (1964).

Le plateau atteint par le rendement spécifique à 110°K (Figure VIII-4) pourrait être l'équivalent du processus de "saturation" observé dans la variation avec la dose.

Dans la phase I nous observons également une polymérisation qui est très favorisée par les possibilités de mouvements qu'on y rencontre (cf Chapitre III) et les distances entre doubles liaisons inférieures (Renaud 1968) à la limite de 4Å postulée par Schmidt (Hirschfeld 1964). Dans cette phase on a effectivement observé par RPE les radicaux chaîne croissante.

b) Réactions au cours du réchauffement

Réactions d'addition

L'évolution du dégagement de chaleur avec la température est parallèle à celle du rendement gravimétrique (Bensasson 1964), et à celle de la transformation des radicaux $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\dot{\text{C}}\text{H}}}$ en $\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\dot{\text{C}}\text{H}}}$ (Bensasson 1964). Le dégagement de chaleur correspond ~~aux~~ donc aux parties propagation et terminaison de la réaction de polymérisation.

L'augmentation de la chaleur dégagée par ces réactions au fur et à mesure que l'on s'approche des transitions de phase permet de prouver directement la relation déjà signalée entre l'amplitude de la polymérisation et les mouvements moléculaires à l'intérieur du cristal.

Il faut cependant noter que la transformation des radicaux n'est sensible qu'à partir de 140°K, alors que nous voyons une évolution de chaleur dès 115°K. Ceci peut s'expliquer par l'imprécision des mesures de Marx (1964) : il faut alors admettre qu'entre 115 et 140°K, environ 10 % des radicaux $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\dot{\text{C}}\text{H}}}$ se seront transformés en chaîne croissante.

Le nombre des fluctuations de position, favorables à l'addition d'une molécule donnée sur une chaîne croissante, est d'autant plus grand que le temps de séjour à une température où ces fluctuations sont possibles est plus long. Pour une même dose d'irradiation, le dégagement de chaleur augmentera donc avec le temps de réchauffement.

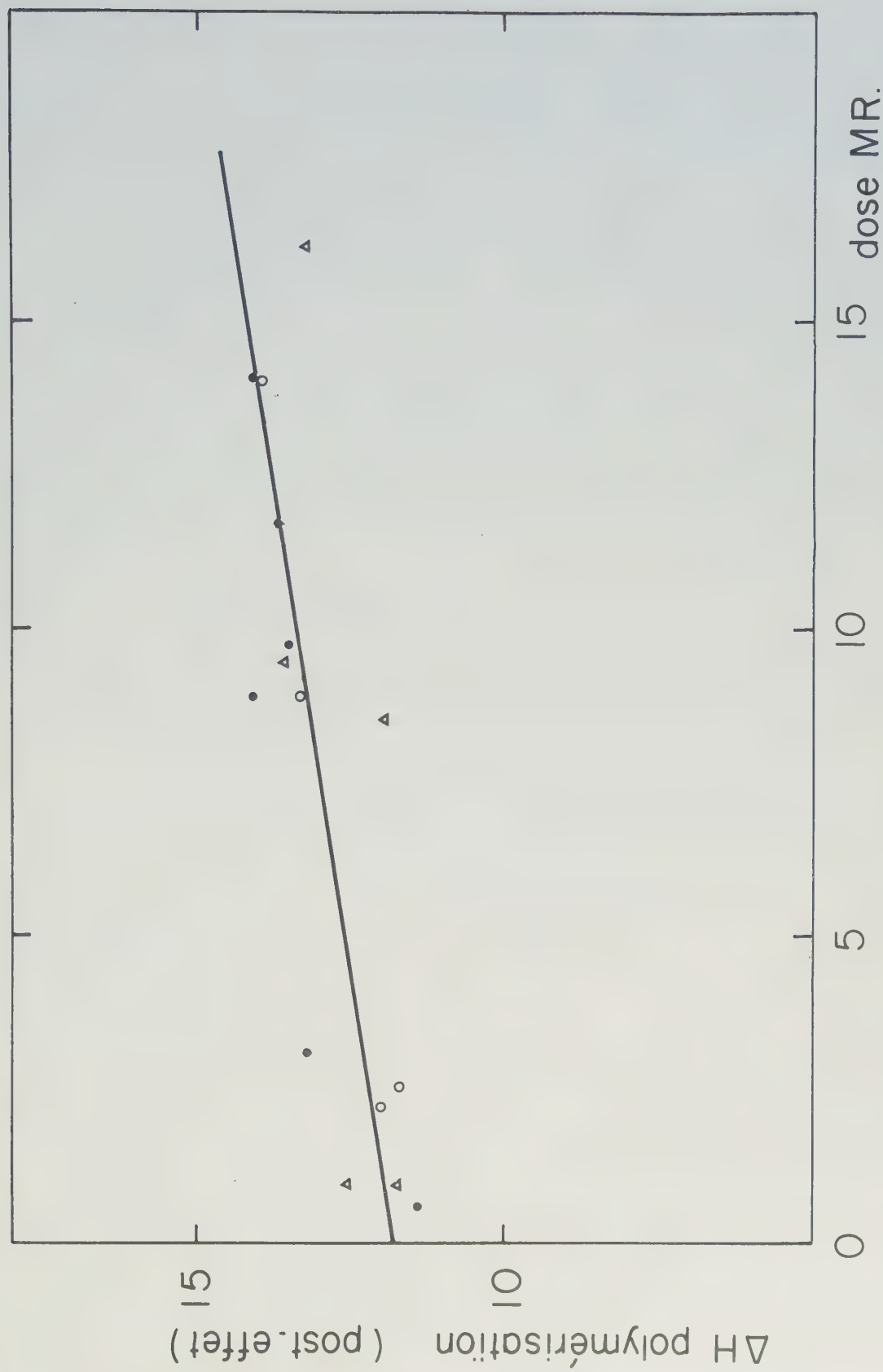


Fig.VIII.9 — Variation avec la dose de la chaleur de polymérisation en post.effet.

Compétition Réactions d'addition - Réactions de recombinaison

L'existence d'une compétition entre les réactions d'addition sur la chaîne croissante et de terminaison par recombinaison de deux chaînes avait déjà été invoquée par Bensasson (1964) pour rendre compte de la diminution de poids moléculaire du polymère avec la dose reçue.

Cette compétition permet également de comprendre pourquoi le dégagement de chaleur n'augmente pas au-delà d'une certaine dose critique. Puisque le rendement en radicaux reste constant, une augmentation de la dose se traduira par la formation d'un nombre plus grand de chaînes croissantes. Il arrivera donc un moment où une chaîne croissante aura, à un instant donné, autant de chances de réagir avec une molécule bien orientée qu'avec une autre chaîne croissante. Dans ces conditions la polymérisation n'avancera plus ; la chaleur de recombinaison étant environ 500 fois plus faible que la chaleur de polymérisation, le dégagement de chaleur sera le même pour tous les échantillons irradiés au-delà de la dose critique.

Chaleur de polymérisation

Si l'on suppose que tout le polymère obtenu en fin d'expérience a été produit au cours du réchauffement, on peut calculer une chaleur de polymérisation (Fig. VIII-9) qui augmente linéairement avec la dose reçue.

La chaleur de polymérisation de l'acrylonitrile est connue avec une assez mauvaise précision : Joshi (dont nous avons utilisé les résultats pour calculer les valeurs du tableau V-VI) a mesuré $\Delta H_{pol} = 18,4 \pm 0,3 \text{ Kcal mole}^{-1}$ à 353°K, et Tong (1947) à la même température obtient $\Delta H_{pol} = 17,3 \pm 0,5 \text{ Kcal mole}^{-1}$. Si nous adoptons la valeur moyenne, soit $17,8 \pm 1 \text{ Kcal mole}^{-1}$, nous aurons au voisinage de la température de transition $\Delta H_{pol} = 14,1 \pm 1$ ou $14,4 \pm 1 \text{ Kcal mole}^{-1}$ selon que la réaction a lieu avant ou après la transition.

Expérimentalement nous obtenons $\Delta H_{pol} = 11,8 \pm 1,2 \text{ Kcal mole}$ pour une dose de 1 Mégaread (Figure VIII-9). Ceci signifie que nous avons déjà effectué une partie de la réaction pendant l'irradiation, mais le rendement que nous avons déterminé par calorimétrie n'est pas assez grand pour rendre compte de la différence observée. Si l'on se place dans les conditions extrêmes les plus favorables, cette différence correspond à la formation de 2,2 % de polymère au cours de l'irradiation. Cette valeur est comparable aux rendements obtenus par Bensasson (1964) en réchauffant très rapidement un échantillon irradié à 77°K. Le manque de précision de nos mesures et la grande incertitude sur la valeur de la chaleur de polymérisation ne nous permettent pas de tirer des conclusions quantitatives.

7) Conclusion

Nous pouvons dégager de cette étude un certain nombre de conclusions, tant sur le problème posé, que sur la méthode employée pour le résoudre.

a) Nous avons montré que l'irradiation était accompagnée de réactions exothermiques, dépendant de la pureté des produits de départ, qui sont probablement dûes à des réactions de radiopolymérisation à basse température.

b) Nous avons montré que la plus grande partie du polymère obtenu se formait au cours du réchauffement et au voisinage des transitions de phase.

c) Nous avons montré que la dose critique observée gravimétriquement correspondait à une limite de la réaction ayant lieu pendant le réchauffement.

Mais nous avons été gênés par le fait que nous observons un effet global qui peut être dû à plusieurs causes. La méthode calorimétrique présente un intérêt qualitatif certain par rapport à la méthode gravimétrique en ce qu'elle permet de préciser les températures de réaction au cours du réchauffement, mais elle n'échappe pas à la même critique qui est de mesurer la résultante de plusieurs causes. D'autre part la précision des résultats obtenus n'est pas suffisante pour permettre une étude quantitative.

Nous pensons que l'existence d'une radiopolymérisation ayant lieu pendant une irradiation à basse température, pourrait être mieux mise en évidence en procédant de la manière suivante. On sait que la chaleur spécifique d'un polymère est toujours inférieure à celle du monomère correspondant. Si on a formé une quantité assez importante de polymère au cours de l'irradiation, la capacité calorifique d'un échantillon irradié doit devenir inférieure à celle de l'échantillon vierge : en admettant, à partir de nos résultats, qu'une irradiation de 50-60 Mégarads transforme 6 % de monomère, on aboutit dans ces conditions expérimentales à une différence de $0,1 \text{ cal deg}^{-1}$ qui est significative.

CHAPITRE IX

RADIOPOLYMERISATION DANS LES VERRES

I.- Introduction

En 1962, Amagi et Chapiro, étudiant la radiopolymérisation en phase solide à 195°K du méthacrylate de méthyle pur (T_{fus} : 225°K) ne réussirent pas plus que Bovey (1960) à obtenir du polymère avec un rendement appréciable. Par contre, une étude faite à la même température en mélangeant le monomère avec des composés, de viscosité élevée à la température ambiante, formant un verre à la température d'irradiation, conduisit à des conversions élevées, particulièrement dans le mélange méthacrylate-huile de paraffine.

Ces études furent reprises et amplifiées par Chapiro et collaborateurs dans un grand nombre de systèmes : méthacrylate-huile de paraffine (Chapiro-Nakashio 1966b - Chapiro-Pertessis 1964 - Chapiro-Roussel 1967a), chlorure de vinyle-huile de paraffine (Chapiro-Roussel 1967b), chlorure de vinyle-adipate diisodecyle (Chapiro-Roussel 1967b), Acrylonitrile-triethanolamine (Chapiro 1967d), Acrylonitrile-Diméthylformamide (Chapiro-Perec 1967c), Acrylonitrile-Méthyltetrahydrofuranne (Bodard 1965 - Bodard 1966), etc...

Dans tous ces systèmes irradiés à une température donnée, on a constaté expérimentalement que les rendements, les vitesses de réaction, les masses moléculaires des polymères, variaient avec la concentration des mélanges et faisaient apparaître des maxima pour une concentration en monomère comprise entre 5 et 20 %.

A l'exception du couple méthacrylate de méthyle-huile de paraffine (cf chapitre V) les propriétés physiques de ces mélanges n'ont pas été étudiées. Nous avons vu que dans l'huile de paraffine le méthacrylate se disperse en gouttelettes de petit diamètre (Spritzer 1965), conclusion que nous avons pu étendre au système chlorure de vinyle + huile de paraffine.

Les systèmes que nous avons étudiés au chapitre V n'ont pas toujours été irradiés par les auteurs cités à la température de 77°K. Ce cas ne s'est rencontré que dans les couples méthacrylate + huile de paraffine, Acrylonitrile + méthyltetrahydrofuranne et chlorure de vinyle + huile de paraffine.

L'étude calorimétrique que nous avons entreprise concerne, en plus des mélanges que nous venons de citer, les couples acrylonitrile + adipate de diisodécyle et chlorure de vinyle + adipate de diisodécyle. Notre but est d'essayer de

dégager les facteurs qui régissent la radiopolymérisation des mélanges de monomères et de solvants en phase vitreuse.

II.- Résultats expérimentaux

1) Relation entre les propriétés de la phase solide et la réactivité

a) Méthacrylate de méthyle + huile de paraffine (HP + MAM)

La relation entre les renseignements fournis par la chaleur spécifique et les possibilités de réaction est particulièrement frappante dans le mélange HP + MAM (Figure IX-1).

- Si on porte le logarithme du taux de conversion par unité de temps (mesuré par gravimétrie à la température ambiante) en fonction de l'inverse de la température d'irradiation, on obtient un diagramme d'Arrhenius qui présente deux cassures: à $167 \pm 10^\circ\text{K}$ (Amagi Chapiro 1962 - Chapiro Nakashio 1966) indiquant le début de la réaction et à 205°K montrant une chute du rendement. Ces deux températures correspondent au début et à la fin de la transition vitreuse, c'est-à-dire à des températures où s'établissent des mouvements moléculaires dans un milieu très visqueux (170°K) et où ces mouvements sont pratiquement libres ($>200^\circ\text{K}$)

- La post polymérisation des mélanges irradiés à 77°K augmente brusquement à partir de 180°K .

- Marx (1965) a montré que le mélange irradié à 77°K contenait après la fin de l'irradiation des radicaux issus de HP : $\text{RCH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{R}$ et des radicaux issus du monomère, sous forme de radical hydrogéné :

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot$$

Au réchauffement Marx a observé que la transformation de ce dernier radical en radical correspondant à la chaîne croissante, est complète à 150°K . Ce tableau est l'analogue de celui rencontré dans l'acrylonitrile. En comparant les rendements radicalaires G_{HP} et G_{MAM} obtenus d'une part dans les mélanges et d'autre part dans les produits purs, toutes choses étant égales par ailleurs, Marx a pu montrer qu'il y avait une réaction entre les radicaux issus de HP et les molécules de monomère.

La diminution du nombre total des radicaux est très rapide dès la fusion des cristallites de MAM et plus lente au moment de la transition vitreuse, ce qui indique nettement qu'au passage verre-liquide du mélange, il y a avancement de la réaction de propagation. Dès qu'on arrive en phase liquide ($T > 210^\circ\text{K}$) le nombre des radicaux diminue très vite.

Si l'irradiation a lieu à 195°K (Chapiro 1964) on obtient de très forts

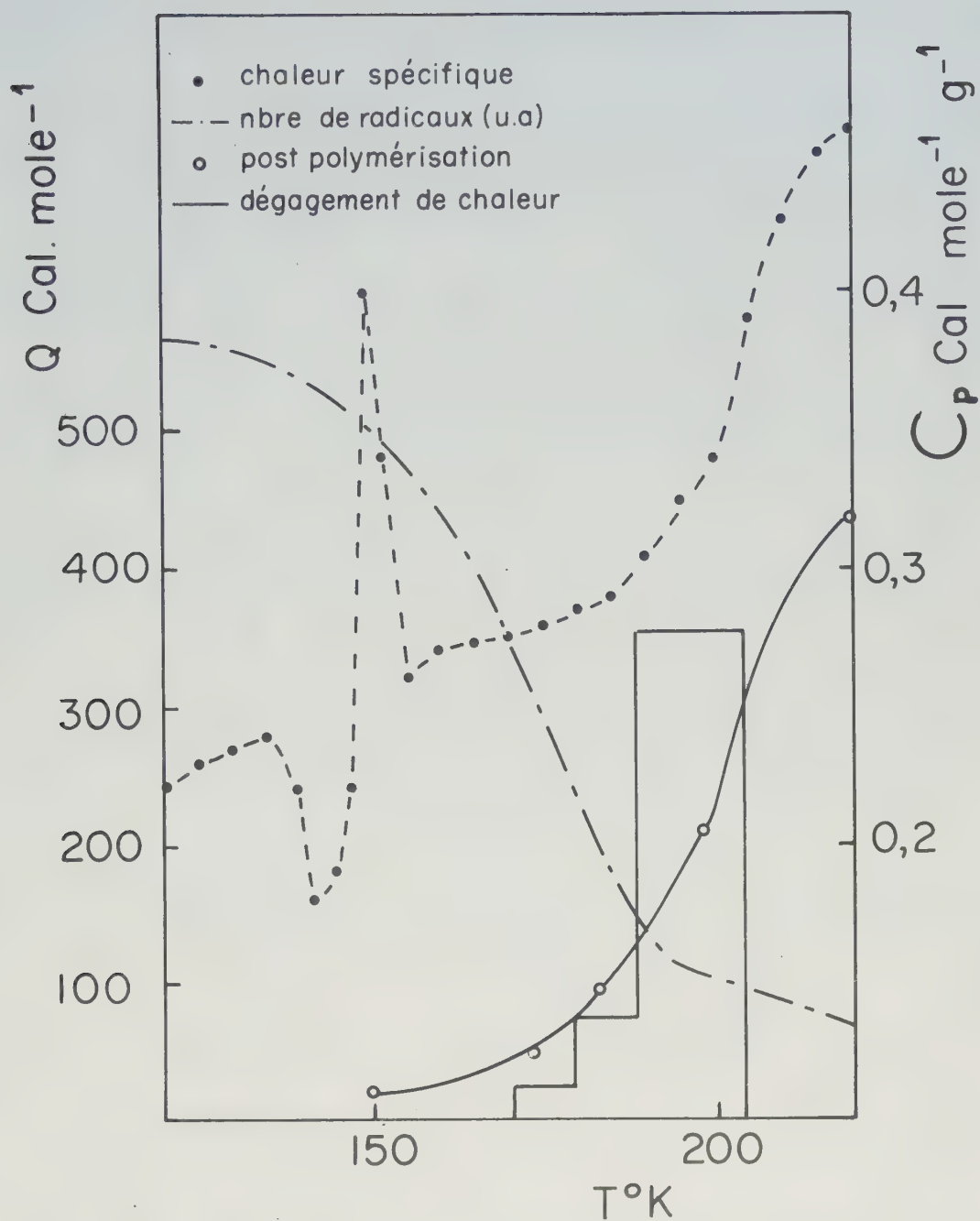


Fig. IX.1 – Méthacrylate de méthyle
+ huile de paraffine

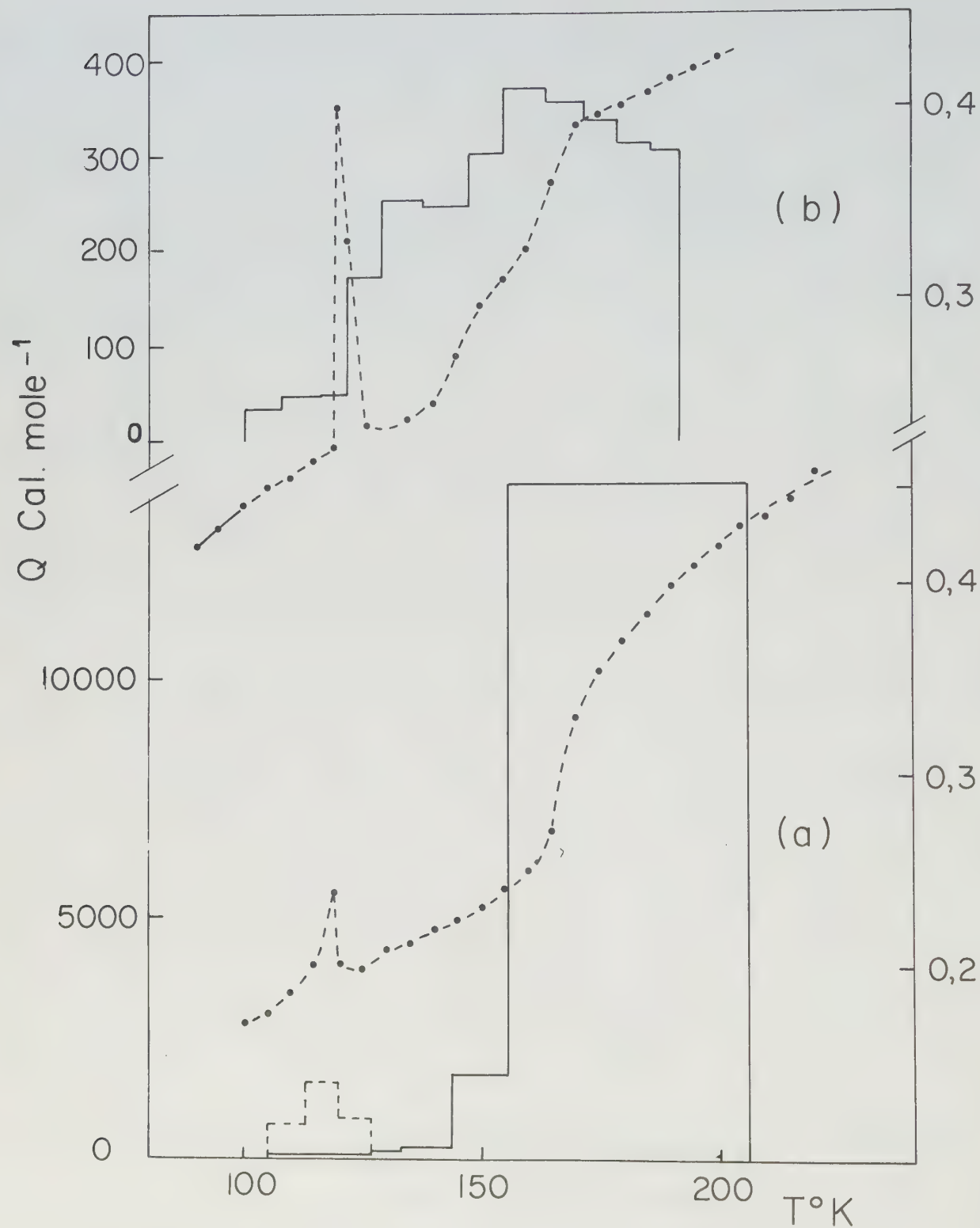


Fig. IX. 2 — Chlorure de vinyle + huile de paraffine
(a) 11% — (b) 20%

rendements en polymère de masse moléculaire élevée. Pour interpréter ces résultats, Chapiro (1964-1966b-1967b) a formulé deux hypothèses :

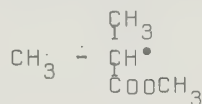
1) Une goutte de monomère ne contient qu'un seul radical MAM ayant une longue durée de vie, par suite de l'absence de recombinaisons avec un radical HP :

la croissance de la chaîne de polymère à l'intérieur de la gouttelette peut donc se poursuivre pendant un temps très long.

2) A 195°K, le MAM est surfondu, ce qui augmente les possibilités de réaction. L'arrangement des molécules dans le cristal de MAM semble en effet peu favorable à la propagation d'une polymérisation en phase solide, qui n'a été observée qu'à 208°K dans un réseau très perturbé par la présence de polymère ajouté au monomère (Lipscomb 1967). Des cas semblables de polymérisation⁷ plus facile dans le liquide surfondu que dans le cristal ont été signalés par Hardy (1964-1967).

Les renseignements fournis par la mesure des chaleurs spécifiques apportent des arguments aux deux mécanismes (Fig. IX-1) : à 195°K, d'une part le monomère est à l'état de liquide surfondu, et d'autre part la transition vitreuse du mélange n'est pas achevée. La viscosité du milieu est donc élevée et les radicaux $\text{HP}^\bullet$ ne pourront pas diffuser facilement, vu leurs dimensions (Paraffines en $\text{C}_{>30}$ et hydrocarbures naphténiqes substitués). Par contre la diffusion des radicaux $\text{MAM}^\bullet$ présents dans les gouttelettes ou dans la partie dissoute du monomère sera possible.

Ces considérations servent également à expliquer pourquoi Marx (1965) n'ait observé, après une irradiation à 195°K, que les radicaux correspondant à la chaîne croissante, formés soit à partir du radical CH_3 soit à partir du

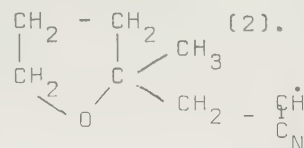


radical $\text{HP}^\bullet$ par addition d'une (ou plusieurs) molécules de monomère.

b) Acrylonitrile + méthyltetrahydrofuranne (en collaboration avec
M. Bodard) AN + MTHF

Bodard (1965-1966) a montré par une étude des spectres optiques et RPE qu'une irradiation à 77°K produisait des amions-radicaux chaîne croissante $\text{R-CH}_2-\underset{\text{CN}}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}_1$

qui réagissaient lentement en phase solide (1) et de radicaux MTHF : $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
Ces derniers sont capables d'attaquer une double liaison de l'AN $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)=$
et de conduire à une chaîne croissante radicalaire $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ (2).



Bodard a montré d'une part que le rendement de post polymérisation après irradiation à 77°K était d'autant plus élevé que la vitesse de réchauffement avait été plus lente ; d'autre part les radicaux MTHF° se recombinaient ou se transformaient en chaîne croissante à T_~100°K .

Ce comportement s'interprète bien en admettant qu'à une température légèrement inférieure à T_g (98°K) la réorientation et la diffusion des radicaux MTHF° ou des molécules de monomère sont possibles, ce qui permet l'avancement des deux types de réaction (1) et (2) . En phase liquide, au-dessus de T_g, les radicaux MTHF° se recombinaient rapidement entre eux ou sur un radical PAN°.

2) Réactions pendant l'irradiation

Nos observations sont résumées dans le Tableau IX-I.

TABLEAU IX-I
Rendements thermiques pendant l'irradiation de
quelques mélanges vitreux à 77°K

Mélange	% monomère	Dose MR	Rendement thermique R cal/échantillon	Chaleur recueillie Q	R=% chaleur recueillie	Rendement thermique spécifique cal/mole/MR
MMA + HP	15,1	2,60	9,3	188,4	+ 4,9	165
Clv + HP	10	4,37	16,0	326,3	+ 4,9	154
Clv + HP	21,3	4,21	1,8	309,4	+ 0,6	33,1
Clv+Adipate diisodécyle	6,6	4,28	31,4	295,6	+ 9,6	452
AN+Adipate diisodécyle	17,3	4,07	24,6	305,3	+ 8,1	133
AN+MTHF	19,2	2,18	18,6	167,9	+ 11,1	166

R = rendement thermique

Q = chaleur recueillie pendant l'irradiation (cal/échantillon).

Nous pouvons faire à leur propos un certain nombre de remarques.

- Les rendements thermiques par échantillon qui sont inférieurs à la limite de précision du calcul de l'énergie absorbée ($\pm 5\%$ de la chaleur totale recueillie) sont relatifs aux mélanges huile de paraffine + méthacrylate de méthyle

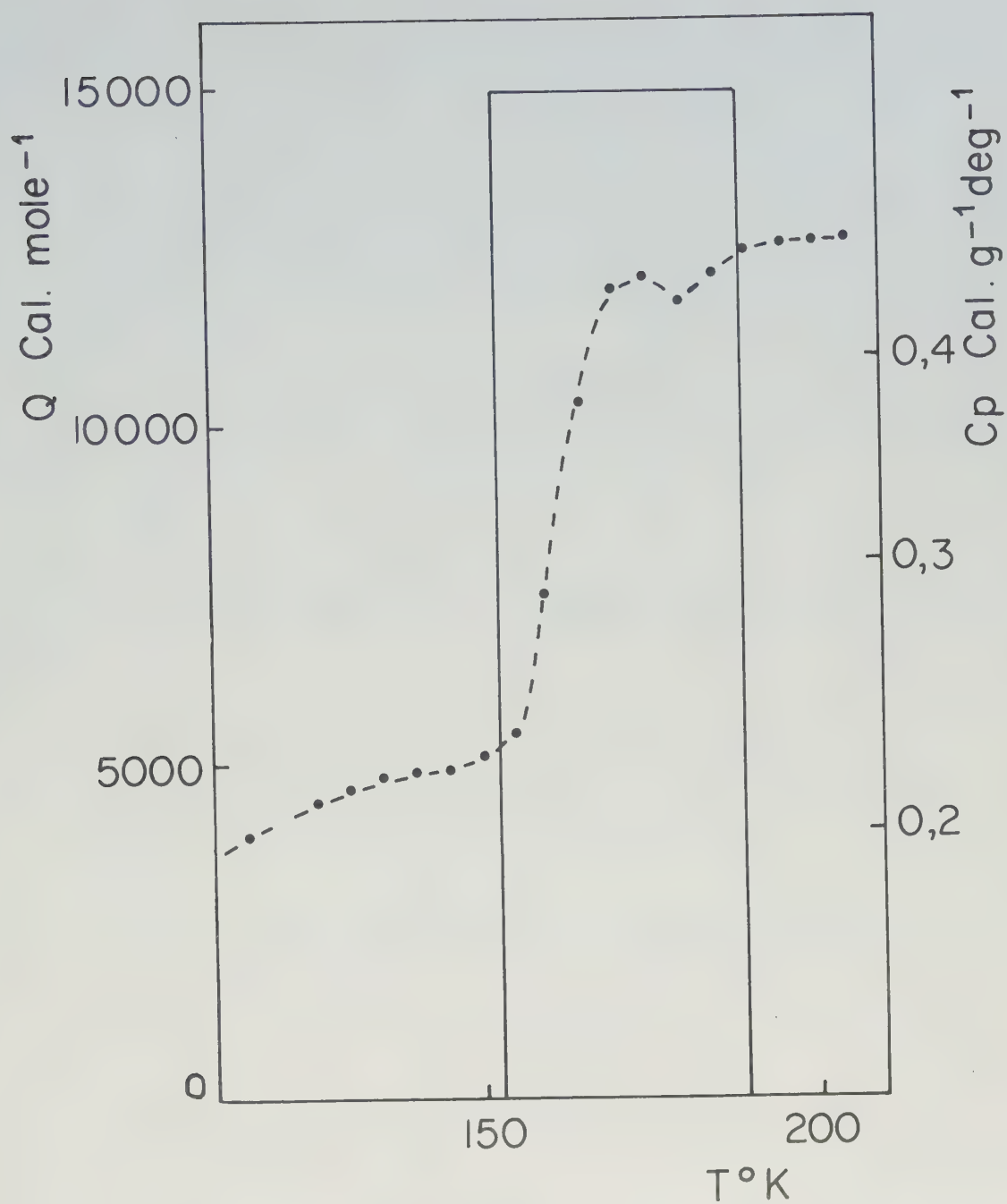


Fig. IX. 3 – Chlorure de vinyle + Adipate de diisodécyle.

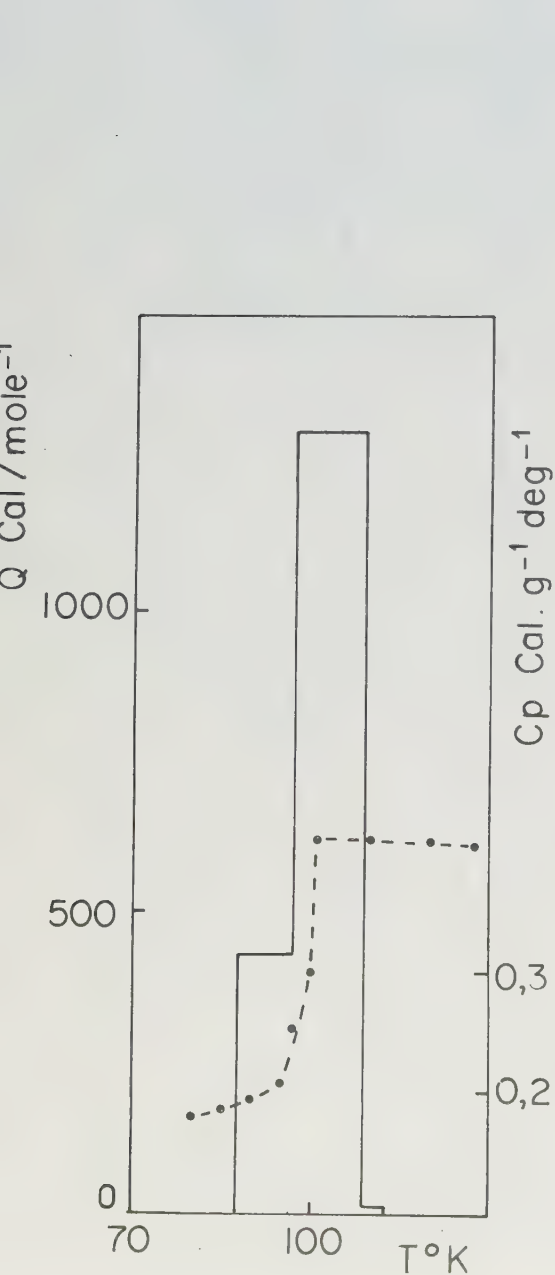


Fig IX.5- Acrylonitrile+MTHF

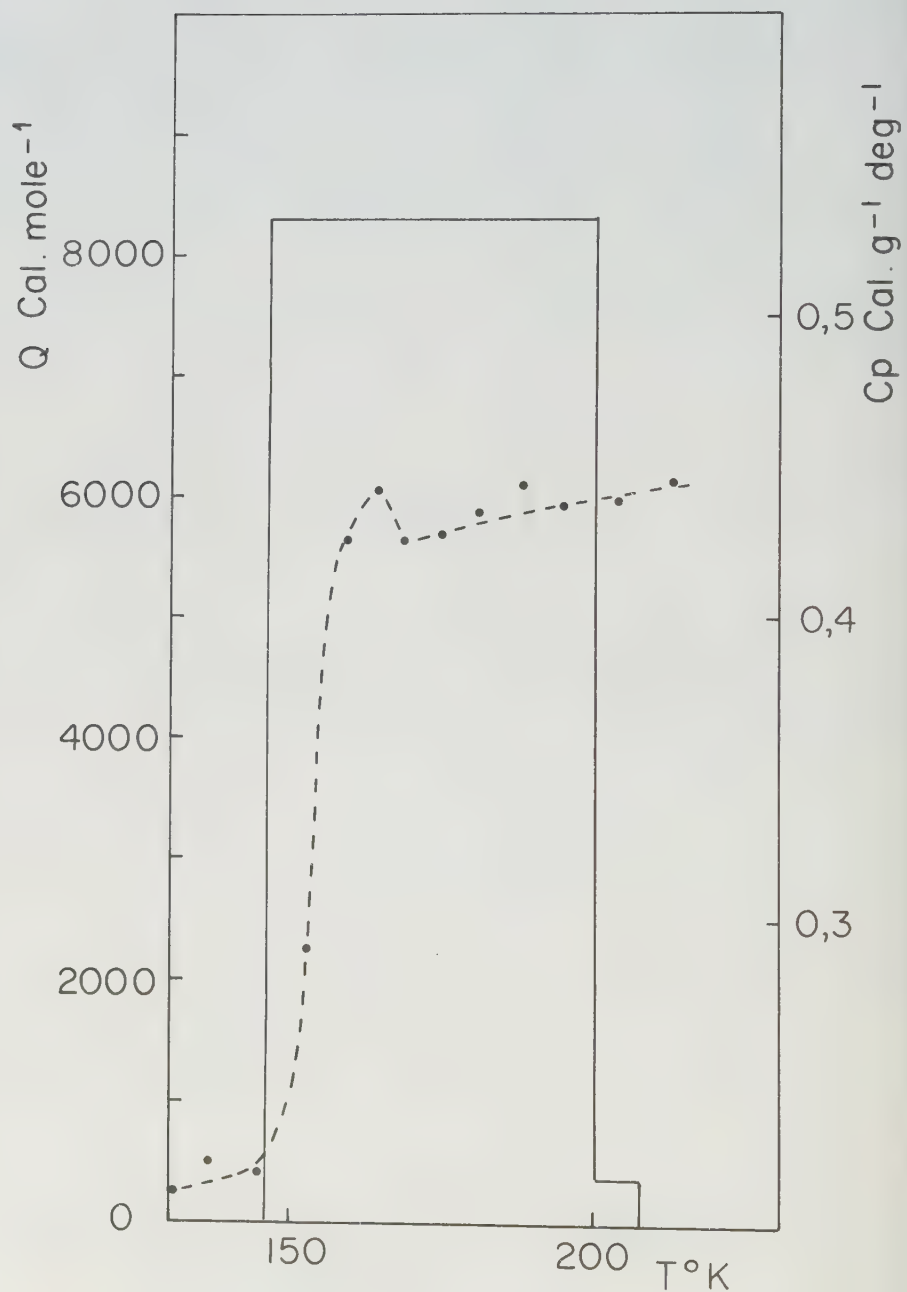


Fig IX.4 - Acrylonitrile + Adipate diisodécyle

huile de paraffine + chlorure de vinyle dans lesquels nous avons observé la formation de cristaux, au moins pour une partie du monomère introduit (Chapitre IV, B1 et B2).

Nous avons vu (Chapitre IV, B2) que le mélange HP + chlorure de vinyle à 21 % (en poids) contenait proportionnellement plus de cristaux que le mélange à 10 %. Or nous observons dans le mélange à 10 % un rendement thermique supérieur à celui du mélange à 21 %. Un rendement thermique élevé semble donc caractéristique des réactions dans le monomère présent sous forme non cristalline.

- Le rendement thermique spécifique observé dans l'acrylonitrile dispersé dans l'adipate de diisodécyle ou le MTHF est plus important que celui qui a été observé dans l'acrylonitrile pur (chapitre VIII).

3) Réactions au cours du réchauffement

Nos résultats sont reportés sur les Figures IX1 à 5. Dans ces systèmes nous n'avons pas fait d'étude systématique en fonction de la dose ou du temps de réchauffement.

a) Réactions à la température de transition vitreuse

On observe dans tous les cas un dégagement de chaleur plus ou moins important qui débute à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse.

b) Réactions à la température de recristallisation ou de fusion

Lorsque le monomère dispersé contient une certaine proportion de cristaux, nous avons pu observer dans certains cas une réaction au moment de la fusion de ces cristallites.

Méthacrylate de méthyle + huile de paraffine

Il ne nous est pas possible de séparer en intervalles bien définis l'ensemble de la région recristallisation-fusion des gouttelettes de méthacrylate. La chaleur dégagée éventuellement dans l'échantillon irradié doit donc être calculée pour l'ensemble des deux processus : pour passer de 127,15 à 170,57°K on a fourni en moyenne $249,9 \pm 2,6$ calories à un échantillon trempé non irradié et 248,4 calories à l'échantillon irradié. Dans ce cas, une réaction éventuelle n'est pas décelable.

Chlorure de vinyle + huile de paraffine

Un petit dégagement de chaleur semble avoir lieu à la fusion des cristallites dans le mélange à 10 %. La proximité des températures de transition vitreuse et de fusion dans le mélange à 21 % ne permet pas de dire s'il y a ou non dégagement de chaleur à la fusion.

c) Réactions aux températures inférieures à T_g

Marx (1965) a montré que de 140 à 180°K le nombre total des radicaux était diminué de 8 fois et que ce processus était dû, pour l'essentiel, à la recombinaison d'une partie des radicaux provenant de l'huile de paraffine (RHP°). Or nous ne voyons pas la chaleur résultant de la recombinaison de ces radicaux, pas plus que celle résultant de l'addition des RHP° sur le monomère. Ce résultat est dû à ce que notre méthode ne permet de déceler qu'un dégagement de chaleur de 0,05 cal degré⁻¹.

Selon la valeur donnée par Marx pour le rendement en RHP° soit $G_{RHP^\bullet} = 1,43$, nous avons formé dans notre système 4×10^{18} radicaux : 30 % de ceux-ci se recombinaient entre eux et 70 % amorceront une chaîne croissante en réagissant sur une molécule de MAM.

En prenant $\Delta H_{\text{recombinaison}} = 60 \text{ Kcal/mole}^{-1}$ (Janz 1967), le premier processus dégagera $4,0 \times 10^{-3}$ calories deg⁻¹. Pour évaluer l'effet thermique associé au second processus de disparition des RHP°, nous avons adopté pour la chaleur de polymérisation du MAM une valeur de $\Delta H_{\text{pol}} = 13,1 \pm 0,2 \text{ Kcal mole}^{-1}$ (Joshi 1962) à 300°K, ce qui donne (en appliquant la relation de Kirchhoff (Pitzer 1965)) $8,4 \text{ Kcal mole}^{-1}$ à 150°K : ce second processus est exothermique de $1,3 \times 10^{-3}$ cal deg⁻¹. La disparition des RHP° ne sera pas détectée dans notre méthode.

III.- Discussion

1) Réactions pendant l'irradiation

Nous avons montré, à propos de l'acrylonitrile (chapitre VIII), que les réactions de transformation des espèces chimiques formées sous l'action du rayonnement avaient un effet thermique faible, sauf dans le cas de réactions en chaîne. La valeur élevée des rendements thermiques observés dans les mélanges vitreux monomère-solvant, et particulièrement dans les cas où le monomère est bien dispersé, ne peut donc s'expliquer que par l'existence d'une polymérisation pendant l'irradiation, correspondant à la formation de 1 à 2 % de polymère par Megarad absorbé.

Les résultats que nous avons obtenus lors du réchauffement d'échantillons

irradiés ont clairement montré le lien qui existe entre la polymérisation en phase solide et les mouvements moléculaires. On peut donc supposer l'existence de ces mouvements pour expliquer la polymérisation pendant l'action du rayonnement.

L'hypothèse que l'irradiation - ou une réaction d'addition - élève localement la température du solide et donne naissance à des mouvements moléculaires, avait déjà été proposée par Barkalov (1964b) et par Magat (1965) pour rendre compte de la polymérisation dans l'acrylonitrile cristallin, et avait été reprise par Bodard (1966) dans le cas du mélange vitreux acrylonitrile + MTHF. Ces mouvements pourraient également être à l'origine de l'augmentation de la vitesse de diffusion des gaz pendant l'action du rayonnement (Tikhomirova 1960).

Le fait que nous ayons observé dans les mélanges vitreux d'acrylonitrile et de solvant (MTHF ou adipate de diisodécyle) un rendement thermique spécifique 10 fois plus élevé que dans l'acrylonitrile cristallin pur, peut constituer un argument en faveur de cette hypothèse. On sait, en effet, que la conductivité thermique d'un verre est plus faible que celle d'un cristal, par suite de la disparition de l'ordre à grande distance. La chaleur dégagée en un point du solide par l'absorption du rayonnement ou par une réaction d'addition se dissipera donc moins vite dans le verre que dans le cristal et le nombre de "points chauds" y sera donc plus grand, ce qui conduira à des rendements plus élevés.

2) Réactions pendant le réchauffement

a) Des quantités de chaleur dégagées au cours du réchauffement, nous pouvons conclure que la plus grande partie du polymère observé gravimétriquement se forme au cours de la "fusion" des mélanges irradiés.

b) L'importance du dégagement de chaleur observé au voisinage de la transition vitreuse démontre la liaison existant entre les possibilités de diffusion des petites molécules vers les centres actifs et la propagation de la réaction.

Il est, de ce point de vue, significatif : 1) que le dégagement de chaleur soit le moins important, compte tenu du temps de réchauffement, dans le système HP + MAM, où la séparation monomère-solvant est la mieux établie et où les gouttelettes regroupent la plus grande partie du monomère.

2) que la quantité de chaleur dégagée pendant le réchauffement, rapportée à une mole de monomère, soit 20 fois plus grande dans le mélange huile de paraffine + chlorure de vinyle à 10 % que

dans le mélange à 21 %, dans lequel nous avons vu (Chapitre IV - § B2) que la proportion de phase cristalline était la plus forte.

c) Chaleurs de polymérisation

Le rendement gravimétrique de la polymérisation de l'acrylonitrile dans l'adipate de diisodécyle n'a pas été déterminé car il s'est avéré impossible de séparer complètement le polymère de la matrice.

Si nous affectons le rendement en polymère à la réaction de post polymérisation nous pouvons déterminer la chaleur de polymérisation des monomères étudiés. Les résultats sont donnés dans le tableau IX-II.

TABLEAU IX-II

Chaleurs de polymérisation

5

Mélange	Composition	Dose	Rendement %	Poids polymère g	Q recueillie cal	Temps de réch. mn	ΔH_{pol} Kcal/mole	Tg°K	ΔH_{pol} théor. à T = Tg
MAM + HP	15,1	2,60	4,3	0,094	9,8	56	10,5	204	8,6±1
Clv + HP	10	4,37	66,3	0,887	390,4	135	27,5	171	22,1±0,3
Clv + HP	21	4,21	13,5	0,458	151,4	120	20,65	152	21,8±0,3
Clv+Adipate diisodécyle	6,6	9,28	71	0,723	256,1	83	22,1	164	21,9±0,3
AN + MTHF	19,2	2,18	8,1	0,222	71,4	70	17,2	97,6	14,3±0,2

Les chaleurs de polymérisation citées en référence ont toutes été empruntées à Joshi (1962 - 1964). Nous avons déjà vu à propos de l'acrylonitrile (chapitre VIII) que les variations dans la détermination de ces valeurs sont assez importantes : en particulier, selon les auteurs (Dainton 1961) ΔH_{pol} du chlorure de vinyle est compris entre $16,5 \pm 0,5$ et $26,7 \pm 0,6$ Kcal mole⁻¹. Nous avons recalculé ces valeurs pour la température de réaction (température de transition vitreuse de chaque mélange) en appliquant la relation de Kirchhoff (Pitzer 1965). La valeur obtenue pour le méthacrylate de méthyle est assez imprécise car on ne dispose pas des valeurs de chaleur spécifique du monomère entre 210 et 300°K.

Les ΔH_{pol} que nous avons mesurées sont toujours supérieures aux valeurs théoriques, mais nous avons vu au chapitre précédent que nos résultats sont donnés à $\pm 1,2$ Kcal mole⁻¹ près. En tenant compte des incertitudes sur les ΔH_{pol} prises pour référence, les valeurs que nous donnons dans le Tableau IX-II se si-

tuent en général dans la limite d'erreur.

Nous ne pouvons donc pas espérer tirer de notre méthode des conclusions quantitatives

IV.- Conclusion

L'étude des mélanges de monomères et de solvants formant une matrice vitreuse au refroidissement, a permis de mettre en évidence une polymérisation à basse température au cours de l'irradiation.

Nous pensons que cette polymérisation ne concerne que la partie du monomère dissoute dans la matrice, car les rendements thermiques observés dans les mélanges où cette dissolution est réalisée, sont plus importants que dans les mélanges où le monomère s'est rassemblé en gouttelettes.

Cette polymérisation est plus importante que dans les monomères cristallins purs, ce qui pourrait s'expliquer par des conditions plus favorables à la création de "points chauds" sous l'action du rayonnement et donc à des possibilités plus grandes de mouvements moléculaires.

Nous avons montré également que l'essentiel de la polymérisation se fait au cours du réchauffement, à une température voisine de la transition vitreuse des mélanges, et que dans les systèmes étudiés, l'étendue de la post polymérisation est liée à la quantité de monomère dissoute dans la matrice.

- 0 -

CONCLUSION GENERALE

Nous avons étudié la chaleur spécifique de l'acrylonitrile et interprété les transitions en phase solide que l'on y rencontre par un mécanisme ordre-désordre, accompagné ou non d'un changement de réseau cristallin.

Nous avons également étudié quelques verres - soit purs, soit contenant un monomère dispersé - et mesuré leur température de transition vitreuse. Dans le méthyltetrahydrofuranne pur nous avons pu, en outre, mettre en évidence l'existence d'une phase cristalline et en donner le point de fusion.

A la suite de l'étude du polyacrylonitrile, nous avons pu expliquer d'une manière générale, pourquoi la chaleur spécifique des polymères du type $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ | \\ \text{x} \end{array} \right)_n$ où x est un substituant comportant un ou plusieurs groupements, pouvait être calculée à partir des contributions du squelette $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$ et du substituant x considéré comme un oscillateur à deux degrés de liberté.

La connaissance des propriétés thermodynamiques des phases solides des monomères purs ou dispersés a permis de montrer les relations qui existent entre possibilité de polymérisation à basse température et mouvements moléculaires.

Nous avons pu, d'autre part, mettre directement en évidence les réactions ayant lieu au cours de l'irradiation à 77°K et celles qui ont lieu pendant le réchauffement, ce qui nous a permis de conclure à l'existence d'une polymérisation "sous rayonnement" conduisant à des conversions assez faibles. Cependant la plus grande partie du polymère est produite au cours du réchauffement des échantillons irradiés et à des températures voisines des températures de changements de phase.

La calorimétrie s'est donc révélée une méthode très efficace pour étudier les problèmes de la radiopolymérisation en phase solide. Mais son emploi ne conduit qu'à l'obtention de résultats qualitatifs, car d'une part les chaleurs de polymérisation sont connues avec une précision insuffisante, et d'autre part la méthode mesure un effet global.

BIBLIOGRAPHIE

- ADAM 1965 ADAM G. GIBBS J.H. J.Chem.Phys. 43, 139
- AMAGI 1962 AMAGI Y. CHAPIRO A. J.Chimie Phys. 59, 537
- ANDERSON 1964 ANDERSON O.M. Physics of non crystalline solids p.179, North Holland Amsterdam
- AZORI 1967 AZORI M. PLATE N.A. KARGIN V.A. 2nd Tihany Symp. p.547, Akademiai Kiado Budapest
- BARKALOV 1962 BARKALOV I.M. GOL'DANSKII V.I. ENIKOLOPOV N.S. TEREKHOVA S.F. TROFIMOVA G.M. Dokl. A.N. SSSR 162, 395
- BARKALOV 1964a BARKALOV I.M. GOL'DANSKII V.I. ENIKOLOPYAN N.S. J.Pol.Sci.C4 897
- BARKALOV 1964b BARKALOV I.M. GOL'DANSKII V.I. ENIKOLOPYAN N.S. TEREKHOVA S.F. TROFIMOVA G.M. Vysoko mol. Soed. 6,98
- BARKALOV 1965 BARKALOV I.M. GOL'DANSKII V.I. RAPOPORT V.B. Dokl.A.N. SSR 161, 1368
- BARKALOV 1966 BARKALOV I.M. GAREYEVA D.A. GOL'DANSKII V.I. ENIKOLOPYAN N.S. BERLIN A.A. Vysokomol. Soed. 8, 1140
- BAUER 1961 BAUER E. Communication privée
- BAYSAL 1960 BAYSAL B. ADLER G. BALLANTINE D. COLOMBO P. J.Pol.Sci.44,117
- BEKKEDAHN 1935 BEKKEDAHN N. MATHESON H. J.Res.NBS 15, 503
- BENARD 1960 BENARD J. 4th Symp. on Reactivity of Solids Amsterdam p. 362, Elsevier Amsterdam
- BENSASSON 1959 BENSASSON R. J.Chimie Phys. 55,797
- BENSASSON 1960 BENSASSON R. MARX R. J.Pol.Sci.48, 53
- BENSASSON 1963a BENSASSON R. DWORKIN A. C.R. Ac.Sci. 256, 4903
- BENSASSON 1963b BENSASSON R. DURUP M. DWORKIN A. MAGAT M. MARX R. SZWARC H. Disc. Far. Soc. 36, 177
- BENSASSON 1963c BENSASSON R. BERNAS A. BODARD M. MARX R. J.Chimie Phys. 60, 950
- BENSASSON 1964 BENSASSON R. DWORKIN A. MARX R. J. Pol. Sci. C4, 881
- BLACKMAN 1955 BLACKMAN M. Handbuch des Physik VII-1 p. 325 Springer Berlin
- BODARD 1965 BODARD M. MARX R. Int. Symp. Macromol. Chem. Prague Preprint p. 452
- BODARD 1966 BODARD M. Thèse - Paris
- BOVEY 1960 BOVEY F.A. J. Pol. Sci. 46, 59
- BOYER 1963 BOYER R.F. Rubber Rev. 36, 1303
- BRAGG 1934 BRAGG W.L. WILLIAM E.J. Proc. Roy. Soc. A145, 699
- BRICKWEDDE 1962 BRICKWEDDE S.L. Temperature vol. 3, Reinhold New York
- BROIDA 1960 BROIDA H.P. Stabilization of Free radicals at Low Temperatures NBS Monograph. 12
- BROT 1957 BROT C. Thèse - Paris
- BROT 1964 BROT C. Lattice Dynamics p. 217, Pergamon, London
- BROWN 1960 BROWN J.F. Jr. WHITE D.M. JACS 82, 5671

BRUCKSCH	1942	BRUCKSCH W.F. Jr. ZIEGLER W.T. J. Chem. Phys. <u>10</u> , 740
BRUK	1966	BRUK M.A. GROMOV V.F. CHERNYAK I.V. KHOMIKOVSKII P.M. ABKIN A.D. Vysokomol. Soed. <u>8</u> , 961
BYWATER	1952	BYWATER S. J. Pol. Sci. <u>9</u> , 417
CHAPIRO	1964	CHAPIRO A. PERTESSIS M. J. Chimie Phys. <u>61</u> , 991
CHAPIRO	1966	CHAPIRO A. NAKASHIO S. J. Chimie Phys. <u>63</u> , 1031
CHAPIRO	1967a	CHAPIRO A. Actions chimiques et biologiques Radiations Masson Paris
CHAPIRO	1967b	CHAPIRO A. ROUSSEL D. J. Pol. Sci. <u>C16</u> , 3011
CHAPIRO	1967c	CHAPIRO A. PEREC L. C.R. Ac. Sci. <u>264</u> , 285
CHAPIRO	1967d	CHAPIRO A. Chimia <u>21</u> , 454
CHAPIRO	1967e	CHAPIRO A. INOUE M. J. Chimie Phys. <u>64</u> , 338
CHARLESBY	1965	CHARLESBY A. Rep. on progress in Phys. <u>28</u> , 463
CLEMENT	1950	CLEMENT J.R. QUINNELL E.H. Phys. Rev. <u>79</u> , 1028
CLEMENT	1952	CLEMENT J.R. QUINNELL E.H. Rev. Sci. Instr. <u>23</u> , 213
CLEVER	1965	CLEVER H.L. WULFF C.A. WESTRUM E.F. Jr. J. Phys.Chem. <u>69</u> , 1983
COHEN	1959	COHEN M.H. TURNBULL D. J. Chem. Phys. <u>31</u> , 1164
CONTE	1965	CONTE R. Thèse. Rapport CEA R2854 CEN-FAR
CRUICKSHANK	1958	CRUICKSHANK D.W.J. Rev. Modern Phys. <u>30</u> , 163
DAINTON	1961	DAINTON F.S. IVIN K.J. Experimental Thermochemistry chap. 12, Interscience London
DAINTON	1962a	DAINTON F.S. EVANS D.M. HOARE F.E. MELIA T.P. Polymer <u>3</u> , 286
DAINTON	1962b	DAINTON F.S. EVANS D.M. HOARE F.E. MELIA T.P. Polymer <u>3</u> , 297
DAINTON	1965	DAINTON F.S. SALMON G.A. Proc. Royal Soc. <u>285A</u> , 319
DANNER	1964	DANNER H.R. SAFFORD J.G. BOUTIN H. BERGER M. J.Chem.Phys. <u>40</u> ,1417
DANON	1967	DANON J. ROUSSEL M. Communication privée
DARMON	1967	DARMON I. BROT C. Molec. Crystals <u>2</u> , 301
DARMON	1968	DARMON I. Communication privée
DAVIES	1945	DAVIES H.S. WIEDEMAN O.F. Ind. & Eng. Chem. <u>37</u> , 482
DAVIES	1953	DAVIES R.O. JONES G.O. Adv. in Phys. <u>2</u> , 370
DE LAUNAY	1956	DE LAUNAY J. Solid State Physics <u>2</u> , 219
DE NORDWALL	1956	DE NORDWALL H. STAVELEY L.A.K. Trans. Far. Soc. <u>52</u> , 1207
DOMB	1960	DOMB Adv. in Phys. <u>9</u> , 145, 249
DRAGANIC	1959	DRAGANIC I. J. Chimie Phys. <u>56</u> , 9
DWORKIN	1963	DWORKIN A. Thèse 3e Cycle - Paris
EISENBERG	1966	EISENBERG A. SAITO S. J. Chem. Phys. <u>45</u> , 1673
ERDÖS	1953	ERDÖS E. JÄGER L. POUCHLY J. Chem. Listy. <u>46</u> , 770
FADNER	1960	FADNER T.A. MORAWETZ H. J. Pol. Sci. <u>45</u> , 475
FINK	1947	FINK H.L. CINES M.R. FREY F.E. ASTON J.G. J.A.C.S. <u>69</u> , 1501
FINKE	1964	FINKE H.L. GROSS M.E. MESSERLY J.F. WADDINGTON G. J.A.C.S. <u>76</u> ,3545
FOWLER	1935	FOWLER R.H. GUGGENHEIM E.A. Statistical Thermodynamics ch. 13 Cambridge

FOWLER	1939	FOWLER R.H. Proc. Royal Soc. <u>A149</u> , 1
FRENKEL	1935	FRENKEL J. Acta Physicochemica URSS <u>3</u> , 23
FRENKEL	1939	FRENKEL J. J. Chem. Phys. <u>7</u> , 538
FRENKEL	1946	FRENKEL J. Kinetic Theory of Liquids ch. II - Oxford
FURUKAWA	1956	FURUKAWA G.T. REILLY M.L. J. Res. NBS <u>56</u> , 285
GENENSKY	1957	GENENSKY S.M. NEWELL G.P. J. Chem. Phys. <u>26</u> , 486
GHOSH	1959	GHOSH D.K. WHIFFEN D.H. Molec. Phys. <u>2</u> , 285
GIBBS	1958	GIBBS J.H. DI MARZIO E.A. J. Chem. Phys. <u>39</u> , 3369
GIBBS	1960	GIBBS J.H. Modern Aspects Vitreous State I, p. 152, Butterworths London
GOLDSTEIN	1963	GOLDSTEIN M. J. Chem. Phys. <u>39</u> , 3369
GORDON	1952	GORDON M. TAYLOR J.S. J. App. Chem. <u>2</u> , 493
GOUSSAKOVSKAIA	1967	GOUSSAKOVSKAIA I.G. Communication privée
GOUSSAKOVSKAIA	1968	GOUSSAKOVSKAIA I.G. GOL'DANSKII V.I. Khim. Vysok. Energ. <u>2</u> , 46
GREENSPAN	1966	GREENSPAN H. FISCHER E. J. Phys. Chem. <u>69</u> , 2466
GREET	1966	GREET R.J. J. Chem. Phys. <u>45</u> , 2479
GUTHRIE	1952	GUTHRIE G.B. U.S. Bureau of Mines res. non publiés
GUTHRIE	1961	GUTHRIE G.B. Mc CULLOUGH J.P. J. Phys. Chem. Solids <u>18</u> , 53
GUTTMAN	1956	GUTTMAN L. Solid State Physics <u>3</u> , 145
HALFORD	1947	HALFORD J.O. J. Chem. Phys. <u>15</u> , 364
HALVERSON	1948	HALVERSON F. STAMM R.F. WHALEN J.J. J. Chem. Phys. <u>16</u> , 808
HARDY	1964	HARDY Gy. NYITRAI K. KOVÁCS G. FEDOROVA N. VARGA J. 1 st Tihany Symp. p. 205, Akadémiai Kiado - Budapest
HARDY	1967	HARDY Gy. NYITRAI K. 2 nd Tihany Symp. p. 613, Akadémiai Kiado - Budapest
HAYASHI	1963	HAYASHI K. OCHI H. NISHII M. MIKAYE Y. OKAMURA S. J. Pol. Sci. <u>B1</u> 427
HAYASHI	1964	HAYASHI K. OCHI H. OKAMURA S. J. Pol. Sci. <u>A2</u> , 2929
HEDVALL	1931	HEDVALL J.A. SJÖMAN R. Z. Elektrochem. <u>37</u> , 130
HIRSCHFELD	1964	HIRSCHFELD F.L. SCHMIDT G.M.J. J. Pol. Sci. <u>A2</u> , 2181
HOOD	1966	HOOD G.M. SHERWOOD J.N. J. Chimie Phys. <u>63</u> , 121
HSIACHEN	1964	HSIACHEN C. GRABAR D.G. J. Pol. Sci. <u>C4</u> , 849
JAKABHAZY	1964	JAKABHAZY S.Z. MORAWETZ H. MOROSOFF N. J. Pol. Sci. <u>C4</u> , 805
JANZ	1967	JANZ G.J. Thermodynamic Properties of organic compounds p. 99 Academic Press - New York
JOSHI	1962	JOSHI R.M. J. Pol. Sci. <u>56</u> , 313
JOSHI	1964	JOSHI R.M. Indian J. Chem. <u>2</u> , 125
KITAIGORODSKII	1962	KITAIGORODSKII A.I. Kristallografiya <u>7</u> , 195
KITAIGORODSKII	1965a	KITAIGORODSKII A.I. Acta Crystallographica <u>18</u> , 585
KITAIGORODSKII	1965b	KITAIGORODSKII A.I. KORESHKOV B.D. KULKIN A.G. Fiz. Tverd. Tela <u>7</u> , 643
KITAIGORODSKII	1965c	KITAIGORODSKII A.I. MNIUKH Yu.V. ASADOV Yu.G. J. Phys. Chem. Solids <u>26</u> , 463

KITAIGORODSKII	1966	KITAIGORODSKII A.I. KORESHKOV B.D. PIKUS E.L. Fiz. Tverd. Tela <u>8</u> , 2843
KOMAKI	1963	KOMAKI A. MATSUMOTO T. J. Pol. Sci. <u>B1</u> , 671
KOVACS	1964	KOVACS A.J. Fortsch. Hochpol. Forsch. <u>3</u> , 394
KRIMM	1960	KRIMM S. Fortsch. Hochpol. Forsch. <u>2</u> , 51
KRITSKAIA	1964	KRITSKAIA D.A. LARIN I.K. PONOMAREV A.N. TAL'ROZE V.L. Vysokomol. Soed. <u>6</u> , 1944
KRITSKAIA	1968	KRITSKAIA D.A. PONOMAREV A.N. TAL'ROZE V.L. Khim. Vysok. En. <u>2</u> , 54
LANDAU	1958	LANDAU L.D. LIFSHITZ E.M. Statistical Physics p. 432, Pergamon London
LANDO	1964a	LANDO J.B. STANNETT V. J. Pol. Sci. <u>B2</u> , 375
LANDO	1964b	LANDO J.B. MORAWETZ H. J. Pol. Sci. <u>C4</u> , 789
LAWTON	1956	LAWTON E.J. GRUBB W.T. BALWITT J.S. J. Pol. Sci. <u>19</u> , 455
LEBEDEV	1967a	LEBEDEV B.V. RABINOVITCH I.B. BOUDARINA V.A. Vysokomol. Soed. <u>9</u> , 488
LEBEDEV	1967b	LEBEDEV B.V. RABINOVITCH I.B. MARTINENKO L.Ya. Vysokomol. Soed. <u>9</u> , 1640
LEIBFRIED	1955	LEIBFRIED G. Handbuch der Physik VII-1, p. 259, Springer - Berlin
LEWIS	1942	LEWIS G.N. LIPKIN D. J.A.C.S. <u>64</u> , 2801
LIANG	1958	LIANG C.Y. KRIMM S. J. Pol. Sci. <u>31</u> , 513
LIPSCOMB	1967	LIPSCOMB N.T. WEBER E.C. J. Pol. Sci. <u>A1-5</u> , 779
LORD	1938	LORD R.C. Jr. AHLBERG J.E. ANDREWS D.H. J. Chem. Phys. <u>5</u> , 649
Mc CULLOUGH	1957	Mc CULLOUGH J.P. WADDINGTON G. Anal. Chem. Acta <u>17</u> , 80
Mc CULLOUGH	1961	Mc CULLOUGH J.P. Pure App. Chem. <u>2</u> , 221
Mc CULLOUGH	1964	Mc CULLOUGH J.P. WESTRUM E.F. Jr. Physics and Chemistry of Organic Solid State Ch. I, Interscience - New York
MAGAT	1962	MAGAT M. Polymer <u>3</u> , 449
MAGAT	1965	MAGAT M. Pure App. Chem. <u>10</u> , 413
MAOCANIN	1966	MAOCANIN J. SIMHA R. J. Chem. Phys. <u>45</u> , 964
MARX	1964	MARX R. Thèse - Paris
MARX	1965	MARX R. J. Chimie Phys. <u>62</u> , 767
MARX	1966	MARX R. J. Chimie Phys. <u>63</u> , 128
MASTRANGELO	1955	MASTRANGELO S.V.R. DORNTE R.W. J.A.C.S. <u>77</u> , 6200
MAUCLAIRE	1965	MAUCLAIRE G. GUILLAMIN M. MARX R. Communication privée
MELIA	1962	MELIA T.P. Polymer <u>3</u> , 317
MELIA	1964	MELIA T.P. J. App. Chem. <u>14</u> , 461
MIYAZAWA	1965	MIYAZAWA T. J. Chem. Phys. <u>43</u> , 4030
MORAWETZ	1963	MORAWETZ H. JAKABHAZY S.Z. LANDO J.B. SHAFER J. Proc. Nat. Ac. Sci. <u>49</u> , 789
MORAWETZ	1964	MORAWETZ H. RUBIN I.D. J. Pol. Sci. <u>57</u> , 669
MORAWETZ	1965	MORAWETZ H. Int. Symp. Macromol. Chem. Prague Butterworths London
MOROSOFF	1965	MOROSOFF N. MORAWETZ H. POST B. J.A.C.S. <u>87</u> , 3035

MUNSTER	1952	MUNSTER A. Changements de Phase p. 21 P.U.F. - Paris
NAUTA	1964	NAUTA H. 5 th Symp. Reactivity Solids Munich p. 151 Elsevier - Amsterdam
NISHII	1962	NISHII M. HAYASHI K. OKAMURA S. Ann. Rep. JARRP <u>4</u> , 103
OBLAD	1937	OBLAD A.G. NEWTON R.F. J.A.C.S. <u>59</u> , 2495
OKAMURA	1962	OKAMURA S. HAYASHI K. J. Chimie Phys. <u>59</u> , 428
O'REILLY	1966	O'REILLY J.M. KARASZ F.E. J. Pol.Sci. <u>C14</u> , 49
OTSUBO	1955a	OTSUBO A. HASEDA T. KANDA E. Sci. Rep. Tohoku Univ. <u>A7</u> , 338
OTSUBO	1955b	OTSUBO A. HASEDA T. KANDA E. Sci. Rep. Tohoku Univ. <u>A7</u> , 583
PAPISOV	1965	PAPISOV I.M. KABANOV V.A. KARGIN V.A. Vysokomol. Soed. <u>7</u> , 1779
PATTE	1967	PATTE-BECHET B. Thèse 3e Cycle Orsay
PAULING	1930	PAULING L. Phys. Rev. <u>36</u> , 430
PITZER	1940	PITZER K.S. J. Chem. Phys. <u>8</u> , 711
PITZER	1942	PITZER K.S. GWYNN W.D. J. Chem. Phys. <u>10</u> , 428
PITZER	1958	PITZER K.S. Quantum Chemistry - Appendix
PITZER	1965	PITZER K.S. LEWIS G.N. RANDALL M. Thermodynamics revised by - Mc Graw Hill - New York
POWLES	1962	POWLES J.G. MANSFIELD P. Polymer <u>3</u> , 336, 339
PUTNAM	1965	PUTNAM W.E. Mc EACHERN D.M. Jr. KILPATRICK J.E. J. Chem. Phys. <u>42</u> , 749
REDDY	1961	REDDY G.S. GOLDSTEIN J.H. MANDELL L. J.A.C.S. <u>83</u> , 1300
REINISCH	1963	REINISCH L. J. Chimie Phys. <u>60</u> , 1374
RENAUD	1968	RENAUD M. Thèse - Paris
RONAYNE	1962	RONAYNE M.R. GUARINO J.P. HAMILL W.H. J.A.C.S. <u>84</u> , 4230
ROY	1964	ROY N.K. Indian J. Phys. <u>38</u> , 440
SAFFORD	1966	SAFFORD G.J. DANNER H.R. BOUTIN H. BERGER M. J. Chem. Phys. <u>40</u> , 1426
SCHMITZ	1951	SCHMITZ J.V. LAWTON E.J. Science <u>113</u> , 718
SEEGER	1957	SEEGER A. Disc. Far. Soc. <u>23</u> , 158
SEITZ	1949	SEITZ F. Théorie Moderne des Solides Chap. III Masson - Paris
SELLA	1962	SELLA C. BENSASSON R. J. Pol. Sci. <u>56</u> , S1
SEMENOV	1961a	SEMENOV N.N. 18 th Int. Congress IUPAC Montreal p. 353
SEMENOV	1961b	SEMENOV N.N. J. Pol. Sci. <u>55</u> , 563
SIMPSON	1967	SIMPSON K.O. BENYON E.T. J. Phys. Chem. <u>71</u> , 2796
SMITH	1965	SMITH D.R. PIERONI J.J. Can. J. Chem. <u>43</u> , 876, 2141
SOBUE	1960	SOBUE H. TABATA Y. J. Pol. Sci. <u>43</u> , 459
SOCHAVA	1958	SOCHAVA I.V. TRAPEZNIKOVA O.N. Vest. Leningr. Univ. Ser Fiz.khim n° 16, 65
SOCHAVA	1961	SOCHAVA I.V. Vestr. Leningr. Univ. Ser Fiz.khim n° 10, 70
SPICE	1961	SPICE J.E. HARROW G.A. Mc GOWEN G.R. Pure App.Chem. <u>2</u> , 303
SPRITZER	1965a	SPRITZER C. SELLA C. CHAPIRO A. C.R. Ac. Sci. <u>260</u> , 2789
SPRITZER	1965b	SPRITZER C. SELLA C. CHAPIRO A. C.R. Ac. Sci. <u>261</u> , 1275
STARKWEATHER	1960	STARKWEATHER H.W. Jr. J. Pol. Sci. <u>45</u> , 525

STAVELEY	1949	STAVELEY L.A.K. Quaterly Rev. <u>3</u> , 65
STERRETT	1965	STERRETT K.F. BLACKBURN D.M. BESTUL A.B. CHANG S.S. HORMAN J. J. Res. NBS <u>69C</u> , 19
STEVES	1964	STEVES J.M. Physics of non Crystalline Solids p. 497, North Holland - Amsterdam
STOCKMAYER	1953	STOCKMAYER W.H. HECHT L.E. J. Chem. Phys. <u>21</u> , 1954
STONE	1960	STONE F.S. 4 th Int. Symp. Reactivity Solids Amsterdam p. 7, North Holland - Amsterdam
SZWARC	1960	SZWARC H. MARX R. J. Chimie Phys. <u>57</u> , 680
SZWARC	1962	SZWARC H. J. Chimie Physique <u>59</u> , 1067
SZWARC	1965	SZWARC H. Thèse - Paris
TARASOV	1950	TARASOV V.V. Zh. Fiz. Khim. <u>24</u> , 111
TASUMI	1962	TASUMI M. SHIMANOUCI T. MIYAZAWA T. J. Molec. Spectr. <u>9</u> , 261
TCHIBOUKDJIAN	1964	TCHIBOUKDJIAN D. D.E.S. Orsay MARX R. TCHIBOUKDJIAN D. J. Chimie Phys. <u>62</u> , 1102
TIKHOMIROVA	1960	TIKHOMIROVA N.S. MALINSKII Yu. M. KARPOV V.L. Vysokomol. Soed. <u>2</u> , 1349
TIMMERMANS	1936	TIMMERMANS J. in PRIGOGINE I. DEFAY R. Thermodynamique Chimique p. 246, Desoer Liège
TONG	1947	TONG L.K.J. KENYON W.O. J.A.C.S. <u>69</u> , 2245
TUCKER	1967	TUCKER J.E. REESE W. J. Chem. Phys. <u>46</u> , 1388
TUNNICLIFF	1965	TUNNICLIFF D.D. STONE H. Anal. Chem. <u>27</u> , 73
TURNBULL	1952	TURNBULL D. J. Chem. Phys. <u>20</u> , 411
TURNBULL	1956	TURNBULL D. Solid State Physics <u>3</u> , 225
TURNBULL	1958	TURNBULL D. COHEN M.H. J. Chem. Phys. <u>29</u> , 1049
TURNBULL	1960	TURNBULL D. Modern Aspects of Vitreous State I p. 38, Butterworths - London
TURNBULL	1961	TURNBULL D. COHEN M.H. J. Chem. Phys. <u>34</u> , 120
TURNBULL	1965	TURNBULL D. Physics of non Crystalline Solids p. 41, North Holland Amsterdam
UBBELOHDE	1957	UBBELOHDE A.R. Quaterly Rev. <u>11</u> , 246
UBBELOHDE	1965	UBBELOHDE A.R. Melting & Crystal Structure Ch. 11 - Oxford
UBBELOHDE	1966	UBBELOHDE A.R. J. Chimie Phys. <u>63</u> , 33
VOLKENSTEIN	1961	VOLKENSTEIN M.V. SHARONOV Yu. A. Vysokomol. Soed. <u>3</u> , 1739
WEBER	1962	WEBER L.A. KILPATRICK J.E. J. Chem. Phys. <u>36</u> , 829
WERNER	1952	WERNER F.D. FRAZER A.C. Rev. Sci. Inst. <u>23</u> , 163
WESTRUM	1964	WESTRUM E.F. Jr. Pure App. Chem. <u>9</u> , 187
WILLIAM	1955	WILLIAM M.W. LANDEL R.F. FERRY J.D. J.A.C.S. <u>77</u> , 3701
WOOD	1958	WOOD L.A. J. Pol. Sci. <u>28</u> , 319
WULFF	1963a	WULFF C.A. J. Chem. Phys. <u>39</u> , 1227
WULFF	1963b	WULFF C.A. WESTRUM E.F. Jr. J. Phys. Chem. <u>67</u> , 2376

WUNDERLICH	1962	WUNDERLICH B. J. Chem. Phys. <u>37</u> , 1207
YAMADERA	1964	YAMADERA R. TADOKORO H. MURAHASHI S. J. Chem. Phys. <u>41</u> , 1233
YAMADERA	1967	YAMADERA R. MURANO M. J. Pol. Sci. <u>A1-5</u> , 1059
ZIMAN	1960	ZIMAN J.M. Electrons and Phonons p. 58 - Oxford

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Première partie</u>	
<u>CHAPITRE I - Chaleur spécifique des solides - Transitions de phase</u>	
I. Chaleur spécifique des solides	4
1) Chaleur spécifique et vibrations des atomes dans un réseau	4
2) Approximations de la distribution des fréquences	5
a) Approximation d'Einstein	5
b) Approximation de Debye	5
3) Chaleur spécifique des cristaux polyatomiques	6
a) Cristaux isotropes	6
b) Cristaux ioniques anisotropes	6
c) Cristaux moléculaires	7
4) Chaleur spécifique des verres	9
5) Chaleur spécifique des polymères	10
II. Transitions de phase	11
1) Transitions de phase dans les cristaux	11
2) Transitions de phase dans les verres	13
a) Transition vitreuse	13
b) Origine de la transition vitreuse	14
3) Transitions de phase dans les polymères	17
<u>CHAPITRE II - Technique expérimentale</u>	
I. Introduction	19
II. Description du calorimètre	20
1) Enceinte extérieure	20
2) Four	20
3) Ecran adiabatique	20
4) Porte-échantillon	20
5) Refroidissement de l'échantillon	21
III. Circuits électriques	21
1) Circuit de chauffage du calorimètre	21
2) Thermométrie	21
3) Régulation - Adiabaticité	22
4) Isolation du porte-échantillon	22
IV. Performances de l'appareillage	23

V. Résultats	23
1) Chaleurs latentes de transformation	23
2) Pureté des produits étudiés	23
3) Fonctions thermodynamiques	24

CHAPITRE III - Chaleur spécifique de l'acrylonitrile

I. Introduction	26
II. Résultats expérimentaux	27
1) Conditions expérimentales	27
2) Refroidissement lent	27
3) Trempe	30
4) Refroidissement rapide	31
III. Discussion	31
1) Chaleurs spécifiques à basse température	31
a) Nature de la phase piégée	31
b) Variation de la quantité de phase piégée	33
c) Chaleurs spécifiques théoriques	34
2) Transitions de phase	37
a) Transition dans la phase piégée	37
b) Transition Phase II - Phase I	41

CHAPITRE IV - Chaleur spécifique de quelques verres purs et mixtes

I. Introduction	43
II. Résultats expérimentaux	44
A. Verres purs	44
1) Méthyltetrahydrofuranne	44
a) Résultats	44
b) Discussion	45
c) Conclusion	47
2) Huile de paraffine	47
3) Adipate de diisodécyle	47
B. Mélanges Monomère - Matrice vitreuse	48
1) Huile de paraffine - Méthacrylate de méthyle	48
a) Résultats expérimentaux	49
b) Discussion	49
2) Huile de paraffine - Chlorure de vinyle	54
a) Résultats expérimentaux	54
b) Discussion	55

3) Adipate de diisodécyle - Chlorure de vinyle	56
4) Adipate de diisodécyle - Acrylonitrile	56
5) Méthyltétrahydrofuranne - Acrylonitrile	57
6) Evolution de la température de transition vitreuse	57

CHAPITRE V - Chaleur spécifique du polyacrylonitrile

I. Introduction	59
1) Prévisions théoriques	59
2) Travaux antérieurs	61
3) Modèle proposé	62
a) Groupe méthyle	62
b) Groupe phényle	63
c) Groupe oxhydrile	64
d) Groupe nitrile	64
II. Chaleur spécifique du polyacrylonitrile	64
1) Résultats expérimentaux	64
2) Discussion - Comparaison au modèle proposé	66
III. Discussion du modèle	67
1) Origine de l'accord modèle - expérience	67
2) Origine du désaccord aux basses températures	69
IV. Conclusion	70

Deuxième partie

CHAPITRE VI - Influence de la phase et des mouvements en phase solide sur les radiopolymérisations

I. Influence de la phase solide	71
II. Influence des mouvements dans la phase solide	73

CHAPITRE VII - Méthodes expérimentales d'étude des réactions chimiques par calorimétrie

A. Méthodes thermochimiques	76
I. Principe	76
II. Partie calorimétrique	76
1) Calorimétrie adiabatique	76
a) Appareillage utilisé	76

b) Calcul de la chaleur de réaction	77
2) Calorimétrie diathermique	79
a) Appareillage	79
b) Calcul de la chaleur de réaction	80
c) Conditions d'irradiation - Dosimétrie	81
III. Partie chimique	81
B. Préparation des échantillons	82
I. Acrylonitrile	82
II. Mélanges Monomère - Matrice vitreuse	82
C. Produits utilisés	83
<u>CHAPITRE VIII - Radiopolymérisation de l'acrylonitrile en phase solide</u>	
I. Introduction	84
II. Résultats expérimentaux	85
1) Influence des propriétés des phases solides	85
2) Réaction pendant l'irradiation et réaction pendant le ré- chauffement	86
3) Dégagement de chaleur au cours de l'irradiation	86
a) Etude du rendement thermique	87
b) Etude du rendement thermique spécifique	87
4) Dégagement de chaleur au cours du réchauffement	89
5) Travaux similaires	91
6) Discussion	92
a) Réactions pendant l'irradiation	92
b) Réactions au cours du réchauffement	94
7) Conclusion	96
<u>CHAPITRE IX - Radiopolymérisation dans les verres</u>	
I. Introduction	97
II. Résultats expérimentaux	97
1) Relation entre les propriétés de la phase solide et la po- lymérisabilité	98
a) Méthacrylate de méthyle - huile de paraffine	98
b) Acrylonitrile - Méthyltétrahydrofuranne	99
2) Réactions pendant l'irradiation	100
3) Réactions au cours du réchauffement	101
a) Réactions à la température de transition vitreuse	101

b) Réactions à la température de recristallisation ou de fusion	101
c) Réactions aux températures inférieures à T_g	102
III. Discussion	102
1) Réactions pendant l'irradiation	102
2) Réactions pendant le réchauffement	103
IV. Conclusion	105
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	106

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :

Orsay, le 3 Avril 1968

Le Doyen de la Faculté des Sciences,



C. Poitou

P. POITOU.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

J. ROCHE.

